

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
im. Jarosława Dąbrowskiego
SZKOŁA DOKTORSKA WOJSKOWEJ AKADEMII
TECHNICZNEJ



ROZPRAWA
DOKTORSKA

Mateusz Piotr GRATZKE

(imiona i nazwisko doktoranta)

Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych
alkilopochodnych nitroguanidyny

(tytuł rozprawy doktorskiej)

Nauki chemiczne

(dyscyplina naukowa)

prof. dr hab. inż. Stanisław Cudziło

(stopień wojskowy/naukowy, imię i nazwisko promotora pracy doktorskiej)

WARSZAWA – 2024 r.

“Somewhere, something incredible is waiting to be known” – Carl Sagan

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi, prof. dr hab. inż. Stanisławowi Cudziło za opiekę naukową, życzliwe podejście i udzielone zaufanie podczas przygotowania niniejszej rozprawy. Podziękowania za zainteresowanie mnie tematyką topliwych materiałów wybuchowych oraz liczne i owocne konsultacje w trakcie prowadzonych badań kieruję także do promotora pomocniczego, dr inż. Mateusza Szali.

Wyrazy swojej wdzięczności składam wszystkim pracownikom Zakładu Materiałów Wybuchowych, na czele z jego kierownikiem, prof. dr hab. inż. Waldemarem Trzcíńskim. Szczególnie chciałbym podziękować dr inż. Leszkowi Szymańczykowi oraz dr inż. Marcinowi Harze za pomoc udzieloną w trakcie prowadzenia prac strzałowych. Dziękuję także dr. hab. inż. Wojciechowi Kicińskiemu oraz dr. inż. Sławomirowi Dyjakowi za opiekę mentorską i przekazaną wiedzę. Serdecznie dziękuję także personelowi technicznemu, a szczególnie panu Dariuszowi Marchwickiemu oraz pani Agnieszce Brzyskiej za nieustającą gotowość do pomocy i życzliwość.

Podziękowania kieruję także do moich przyjaciół: Szymona Borońskiego, Karola Zalewskiego oraz Marcina Hary, za wspólne dzielenie pasji (nie tylko naukowych), oraz wszelką pomoc i wsparcie w trudnych momentach, a także do Patryka Jendrzejewskiego i Mateusza Dziekańskiego, za motywację i dobre rady. Dziękuję również wszystkim osobom tworzącym Koło Naukowe Chemików WAT, które pomogło mi odkryć prawdziwą pasję do chemii.

Wreszcie szczególnie dziękuję mojej rodzinie, a przede wszystkim mamie Beacie oraz tacie Krzysztofowi. Bez Waszego ogromnego wsparcia i wiary we mnie ta praca nie mogłaby powstać.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska została poświęcona zagadnieniu syntezy i badania właściwości alkilowych pochodnych nitroguanidyny, które są perspektywnymi zamiennikami 2,4,6-trinitrotoluenu (trotylu) w kompozycjach wybuchowych formowanych w ładunki metodą odlewania w stanie stopionym.

W ramach badań opracowano i zoptymalizowano metodę syntezy 7 związków z grupy alkilnitroguanidyn zawierających łańcuchy węglowe o długości od 1 do 4 atomów węgla. Podjęto także próby modyfikacji polegającej na wprowadzeniu do fragmentu alkilowego grup eksplozoforowych poprawiających parametry wybuchowe tych związków. Z powodzeniem udało się uzyskać 6 nowych związków podstawionych grupami azotanowymi(V) oraz azydkowymi.

Wszystkie uzyskane związki zostały dokładnie scharakteryzowane z wykorzystaniem 3 metod spektroskopowych oraz przebadane pod kątem kluczowych z aplikacyjnego punktu widzenia właściwości, takich jak temperatura topnienia, gęstość, wrażliwość na bodźce mechaniczne czy stabilność termiczna. Dokonano także obliczeń termodynamicznych w celu oszacowania przybliżonych parametrów wybuchowych.

Pochodna wykazująca optymalne właściwości pod kątem aplikacyjnym – n-propylnitroguanidyna – została zastosowana w eksperymentalnej kompozycji wybuchowej, dla której zbadano kluczowe parametry technologiczne i wybuchowe. Opracowana kompozycja cechuje się mniejszą wrażliwością na działanie bodźców mechanicznych i cieplnych od trotylu, jednocześnie wykazując wyższe od tego związku parametry wybuchowe. Ponadto nie zawiera w swoim składzie nitroarenów, które są substancjami szkodliwymi dla środowiska oraz personelu pracującego w fabrykach amunicji.

Summary

The scope of this thesis was the investigation of synthesis and the properties of alkyl derivatives of nitroguanidine, which are prospective substitutes for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in melt-cast compositions.

As a result of conducted research, a method of synthesis of 7 alkyl nitroguanidines with alkyl chains varying in length from 1 to 4 carbon atoms was developed and optimized. Moreover, attempts of improving energetic parameters of these compounds by introducing explosophoric groups to the alkyl fragment, were undertaken. 6 new compounds modified with nitrate and azide groups were successfully synthesized.

Each obtained compound was characterized with 3 different spectroscopic methods and tested for properties that are crucial from an applicational standpoint, such as melting point, density, sensitivity to mechanical stimuli and thermal stability. Thermochemical calculations were also performed to estimate its explosive parameters.

The derivative with the most suitable properties - n-propyl nitroguanidine - was applied in an experimental melt-cast composition for which the most important technological and explosive parameters were tested. The developed composition turned out to be less sensitive to mechanical and thermal stimuli than TNT, while having higher explosive parameters than this compound. Moreover, it does not contain nitroarenes, which are harmful to the environment and the personnel working in ammunition factories.

Spis treści

I. Wstęp	10
II. Część literaturowa	11
1. Metody elaboracji amunicji	11
1.1. Zalewanie stopionym materiałem wybuchowym	11
1.2. Zalewanie płynną kompozycją z sieciującą osnową polimerową	13
1.3. Prasowanie sproszkowanych lub granulowanych materiałów wybuchowych na prasach hydraulicznych	13
1.4. Prasowanie sproszkowanych lub granulowanych materiałów wybuchowych za pomocą tłoczniaka ślimakowego („sznekowanie”).....	14
2. Topliwe materiały wysokoenergetyczne	15
2.1. Historycznie i współcześnie stosowane materiały i kompozycje topliwe	16
2.2. Kompozycje z sieciowaną osnową polimerową	25
2.3. Trendy rozwojowe w dziedzinie topliwych materiałów wybuchowych	27
3. Nitroguanidyna jako materiał wybuchowy i substrat w syntezie nowych związków wybuchowych	44
3.1. Otrzymywanie nitroguanidyny	44
3.2. Właściwości nitroguanidyny	45
3.3. Zastosowania nitroguanidyny	46
3.4. Nitroguanidyna i jej pochodne jako substraty w syntezie innych związków wybuchowych.....	48
III. Hipoteza badawcza i cel pracy.....	70
IV. Część eksperymentalna.....	71
1. Opis stosowanych w pracy metod analitycznych i badań	71
1.1. Spektroskopia w podczerwieni	71
1.2. Spektroskopia Ramana	71
1.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	72
1.4. Analiza termiczna	72
1.5. Temperatura topnienia.....	73
1.6. Badania kalorymetryczne	73
1.7. Analiza elementarna	74
1.8. Wrażliwość na bodźce mechaniczne	74
1.11. Mikroskopia optyczna	76
1.12. Analiza granulometryczna.....	76

1.13. Metoda Kamleta	76
1.14. Pomiar prędkości detonacji metodą czujników zwarciovych	78
1.15. Pomiar ciśnienia detonacji metodą wgłębienia w płycie stalowej	78
2. Analiza możliwych metod syntezy alkilonitroguanidyn.....	79
2.1. Transaminacja	79
2.2. Nitroguanyłacja	79
2.3. Nitrowanie podstawionych guanidyn.....	80
3. Synteza alkilonitroguanidyn metodą transaminacji i badanie ich właściwości	81
3.1. Badania wstępne.....	81
3.2. Synteza i rekrytalizacja nitroguanidyny	82
3.3. Optymalizacja warunków reakcji transaminacji	83
3.4. Optymalizacja warunków syntezy innych alkilonitroguanidyn	86
3.5. Podsumowanie wyników optymalizacji.....	88
3.6. Rekrytalizacja alkilonitroguanidyn.....	88
3.7. Badania właściwości uzyskanych związków	89
4. Funkcjonalizacja alkilonitroguanidyn podstawnikiem energetycznym.....	102
4.1. Badania wstępne	102
4.2. Syntezy metodą nitroguanyłacji.....	103
4.3. Synteza przez kondensację z formaldehydem	111
4.4. Badanie właściwości uzyskanych pochodnych.....	119
5. Badania kompozycji n-propylonitroguanidyny z wybranymi kruszącymi materiałami wybuchowymi.....	139
5.1. Badania wstępne kompozycji n-propylonitroguanidyny z wybranymi kruszącymi materiałami wybuchowymi	139
5.2. Przygotowanie bazowych kompozycji i badanie ich właściwości.....	142
5.3. Odlewanie zasadniczych ładunków w skali wielkolaboratoryjnej.....	152
5.4. Badania strzałowe kompozycji PRX-1M.....	157
V. Podsumowanie i wnioski	164
VI. Literatura	170
VII. Suplement.....	178

Wykaz skrótów i oznaczeń

2-AENQ – (2-azydoetylo)nitroguanidyna
[2 / 3]-APNQ – ([2 / 3]-azydoetylo)nitroguanidyna
2-CENQ – (2-azydoetylo)nitroguanidyna
[2 / 3]-CPNQ – ([2 / 3]-chloropropylo)nitroguanidyna
2-HENQ – (2-hydroksyetylo)nitroguanidyna
[2 / 3]-HPNQ – ([2 / 3]-hydroksypropylo)nitroguanidyna
3-HPGuN – azotan (3-hydroksypropylo)nitroguanidyny
2-NIENQ – (2-nitroksyetylo)nitroguanidyna
[2 / 3]-NIPNQ – ([2 / 3]-nitroksypropylo)nitroguanidyna
2-NENQ – (2-nitroetylo)nitroguanidyna
2,2,2-TNENQ – (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidyna
Ac₂O – bezwodnik kwasu octowego
AllNQ - allilonitroguanidyna
AN – azotan(V) amonu
ANQ – 1-amino-2-nitroguanidyna
AP – chloran (VII) amonu
ARDEC - US Army Armament Research, Development and Engineering Center
ARL - US Army Research Laboratory
ATR – ang. *Attenuated Total Reflectance* – zjawisko osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (oraz wykorzystująca je technika spektroskopowa)
B_T – bilans tlenowy
CHZ²⁺ - kation karbohydrydowy
D – prędkość detonacji
DAAF – 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan
DMeNQ – N,N-dimetylo-N'-nitroguanidyna
DMF – N,N-dimetyloformamid
DMNPC - 3,5-dimetylo-N-nitro-1-H-pirazolo-1-karboksymidoamid
DMSO - dimetylosulfotlenek
DNAN – 2,4-dinitroanizol
DNNG – azotan(V) glikolu dietylenowego, dinitrodiglikol
DNQ – 1,2-dinitroguanidyna
DSC- ang. *Differential Scanning Calorimetry*, skaningowa kalorymetria różnicowa
DTA – ang. *Differential Thermal Analysis*, różnicowa analiza termiczna
EGA – ang. *Evolved Gas Analysis*, analiza gazowych produktów rozkładu
ERL – Explosives Research Laboratory of the National Defense Research Committee
ESD – wrażliwość na wyładowanie elektryczne
Ex. D – ang. *Explosive D* – pikrynian amonu
FOX-7 – 1,1-diamino-2,2-dinitroeten
FS – wrażliwość na tarcie
FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera
Gu₂Tz²⁺ - kation 3,6-(bis)guanidyno-1,2,4,5-tetrazynowy
ΔH_f^o - standardowa entalpia tworzenia
HMNQ – (hydroksymetylo)nitroguanidyna
HMX - 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktan, oktogen

HNDP / HNDPA – heksanitrodifeniloamina, heksyl
HNDPS – heksanitro(siarcezek difenylu)
HNIW - 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan, CL-20
HNS – heksanitrostilben
HSQC – ang. *Heteronuclear Single Quantum Coherence* – technika heterokorelacyjna stosowana w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego
HTPB – polibutadien z łańcuchem terminowanym grupami hydroksylowymi
IS – wrażliwość na uderzenie
 I_{sp} – impuls właściwy
MNNQ – N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyna
MW – materiał wybuchowy
MWK – kruszący materiał wybuchowy
NC – azotan(V) celulozy, nitroceluloza
NG – azotan(V) gliceryny, nitrogliceryna
NMP – N-metylo-2-pirrolidon
NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
NNHT - 5-nitro-2-nitroiminoheksahydro-1,3,5-triazyna
NQ - nitroguanidyna
NTO - 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on
PBX – ang. *Polymer Bonded explosive*, materiał wybuchowy z lepiszczem polimerowym
 P_{CJ} – ciśnienie w punkcie Chapmana-Jogueta, ciśnienie detonacji
PETN – tetraazotan pentaerytrytu, pentryt
PW – produkt(y) wybuchu
RDX - 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan, heksogen
SNTU - S-metylo-N-nitroizotiomocznik
SR – spektroskopia Ramana
STA – ang. *Simultaneous Thermal Analysis*, zbiorcze określenie sprzężeń analizy termogravimetrycznej z różnicową analizą termiczną lub skaningową kalorymetrią różnicową
STANAG – ang. *STANdardization AGreement*, umowa standaryzacyjna między członkami NATO
TAG⁺ - kation triaminoguanidynowy
TATB – 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen
TG / TGA – ang. *ThermoGravimetric Analysis*, analiza termogravimetryczna
TKX-50 – sól dihydroksyloaminowa 1,1'di(N-tlenku) 5,5'bistetrazolu
TMD – ang. *Theoretical Maximum Density*, teoretyczna gęstość maksymalna
TNAN – 2,4,6-trinitroanizol
TNB – 1,3,5-trinitrobenzen
TNF – 2,4,6-trinitrofenol, kwas pikrynowy
TNT – 2,4,6-trinitrotoluen, trotyl
 T_r – temperatura rozkładu
 T_t – temperatura topnienia
 T_{wz} – temperatura wrzenia
ZMW WAT – Zakład Materiałów Wybuchowych na wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej

I. Wstęp

We współczesnych badaniach nad nowymi materiałami wybuchowymi bardzo często można zaobserwować tendencję do oceny ich użyteczności wykorzystując jedynie podstawowe charakterystyki, takie jak parametry wybuchowe, stabilność termiczna oraz wrażliwość na działanie bodźców mechanicznych. Dzieje się tak, ponieważ z perspektywy akademickiej właściwości te można skwantyfikować i tym samym łatwo porównać nowy związek z aktualnie użytowanymi. Jednakże z punktu widzenia przemysłowej aplikacji nowych rozwiązań, konieczne jest uwzględnienie także szeregu specyficznych czynników, takich jak koszt i skalowalność syntezy, zgodność kontaktowa z aparaturą czy elementami amunicji, do której materiał ma być elaborowany, a także kompatybilność z innymi potencjalnymi składnikami kompozycji. Ponadto ze wzrostem skali produkcji rosnące znaczenie ma potencjalna toksyczność danego materiału dla pracowników produkcji, a także oddziaływanie na środowisko.

Jednym z najbardziej jaskrawych przykładów wciąż stosowanych materiałów wybuchowych, w dużej mierze nie spełniających już wymagań bezpieczeństwa na współczesnym polu walki są 2,4,6-trinitrotoluen (trotyl, TNT) oraz niektóre kompozycje z jego udziałem. Wykazują one bowiem tendencję do pełnej detonacji w wyniku działania mogących wystąpić w warunkach bojowych bodźców, takich jak trafienie pociskiem karabinowym, odłamkiem lub strumieniem kumulacyjnym albo ogrzanie podczas pożaru pojazdu [1]. Przy produkcji trotylu powstają też znaczne ilości produktów ubocznych w postaci tzw. „czerwonych wód” [2], które muszą być zatężane i oczyszczane. Ponadto badania toksykologiczne wskazują, iż długotrwała ekspozycja na trotyl w postaci pyłu lub par może powodować niekorzystne zmiany w wątrobie, krwi, wywoływać choroby skóry i upośledzać działanie układu odpornościowego człowieka [3].

Mimo powyższych wad, trotyl wciąż jest produkowany i stosowany w masowych ilościach ze względów technologicznych i ekonomicznych. TNT topi się w temperaturze ok. 80°C, co sprawia, że znakomicie nadaje się do elaboracji metodą odlewania. Jako indywidualny materiał wybuchowy cechuje się dostatecznie wysokimi parametrami wybuchowymi, wykazuje też kompatybilność z szeroką gamą substancji, które mogą być zastosowane w kompozycjach wybuchowych. Ponadto jest stabilny chemicznie i nie ma właściwości korozyjnych. Istniejąca w wielu krajach infrastruktura pozwala na produkcję tego związku w ogromnej skali przy zachowaniu niskich kosztów. Z tego powodu nawet państwa, które wdrożyły już zamienniki TNT (np. USA), w dalszym ciągu utrzymują „wygaszone” linie produkcyjne tego materiału jako element programów mobilizacji produkcji wojennej. Jednakże zainteresowanie zamiennikami trotylu wciąż rośnie, przede wszystkim ze względu na rosnącą świadomość odnośnie jego szkodliwości zdrowotnej i środowiskowej, a także wzrastające wymagania dotyczące odporności amunicji na przypadkowe zainicjowanie w warunkach bojowych.

II. Część literaturowa

1. Metody elaboracji amunicji

Elaboracją pocisków nazywa się szereg czynności mających na celu przygotowanie skorup pocisku i materiału wybuchowego do ich napełniania, napełnienie skorupy materiałem wybuchowym oraz obróbki wykańczającej obejmującej montaż, przygotowanie gniazd pod zapalniki (i w niektórych przypadkach montaż zapalników) oraz zabezpieczenie gotowego wyrobu przed działaniem czynników atmosferycznych. W rezultacie tych czynności wytworzony zostaje produkt – amunicja zgodna z odpowiednimi normami technicznymi, gwarantująca efektywne i niezawodne działanie u celu oraz trwałość i bezpieczeństwo podczas magazynowania i transportu [4,5].

Metody elaboracji pocisków można podzielić na bezpośrednie (materiał wybuchowy jest wprowadzany bezpośrednio do skorupy pocisku) i pośrednie (materiał wybuchowy jest formowany jako ładunek samonośny lub w cienkościennej otoczce, np. z blachy lub tektury, i później wprowadzany i łączony ze skorupą pocisku) [4]. Elaboracja pośrednia pozwala na większą niezależność fabryki amunicji od terminowości dostaw skorup pocisków oraz na dokładniejszą kontrolę jakości wykonanych ładunków. Wadą jest jednak wprowadzenie dodatkowych operacji technologicznych w celu trwałego połączenia ładunku ze ściankami skorupy.

Prawidłowe przeprowadzenie procesu elaboracji jest zadaniem wymagającym, ponieważ dla zapewnienia skuteczności i bezpieczeństwa eksploatacji amunicji w całym jej cyklu życia konieczne jest wykluczenie możliwości wystąpienia szeregu potencjalnych defektów w gotowym ładunku. Jednocześnie ze względu na częstokroć duże wolumeny produkcji danego wyrobu, bardzo istotne jest uwzględnienie aspektów ekonomicznych oraz optymalnego wykorzystania mocy produkcyjnych.

Z technologicznego punktu widzenia można wyróżnić kilka zasadniczych metod elaboracji pocisków materiałem wybuchowym. Należy przy tym zauważyć, iż każda z metod posiada wady i zalety sprawiające, iż w specyficznych zastosowaniach może być niemożliwa do zastąpienia.

1.1. Zalewanie stopionym materiałem wybuchowym

Metoda elaboracji przez zalewanie wykorzystuje zaobserwowane dla niektórych materiałów wybuchowych (MW) zjawisko tworzenia stabilnej fazy ciekłej w podwyższonych temperaturach. Ponieważ ciecz dokładnie wypełnia objętość naczynia (w tym przypadku skorupy pocisku) do którego jest wlana, metoda ta jest bardzo dogodna podczas elaboracji pocisków o nietypowym kształcie wnętrza skorup. Zalewany materiał wybuchowy przybiera kształt komory wewnętrznej, możliwe jest więc również jego wprowadzanie przez otwór o średnicy mniejszej od gotowego ładunku (tzw. amunicja o kształcie butelkowym)[4,5]. Pozwala to znacząco uprościć proces produkcji pocisków, które ze względów balistycznych muszą mieć opływowy kształt zewnętrzny i jednocześnie zmieścić w swoim wnętrzu możliwie dużą ilość materiału wybuchowego. Są to więc głównie pociski artyleryjskie większych kalibrów, a także bomby lotnicze.

Ponadto możliwe jest tworzenie licznych kompozycji wybuchowych przez zawieszenie w fazie ciekłej dodatków innych materiałów wybuchowych, soli o charakterze utleniacza lub proszków metali. Zazwyczaj modyfikacja taka istotnie podnosi lepkość mieszaniny (co komplikuje operację zalewania), jednakże przy odpowiedniej technologii utrzymanie zawartości fazy ciekłej w przedziale 30-50% zapewnia dostateczną lejność dla uzyskania ładunków o dobrej jakości.

Mimo oczywistych zalet, metoda ta może stanowić istotne wyzwanie z technologicznego punktu widzenia, ponieważ podczas krzepnięcia materiału konieczne jest kontrolowanie procesu krystalizacji w dużej objętości, który często wiąże się też ze znaczną zmianą gęstości materiału. Podczas krzepnięcia następuje wzrost gęstości powodujący skurcz materiału. Może to skutkować powstawaniem pęknięć i kawern, stanowiących potencjalne niebezpieczeństwo np. w momencie wystrzału.

Końcowa struktura krystaliczna zastygłego materiału ma także istotny wpływ na właściwości odlanego ładunku, przede wszystkim jego wrażliwość na falę uderzeniową, uderzenia pocisków i odłamków oraz inne oddziaływania mechaniczne. Konieczne jest więc należyte kontrolowanie procesu tworzenia zarodków krystalizacji oraz wzrostu kryształitów – w szczególności w przypadku materiałów i kompozycji jednorodnych, nie zawierających dodatku krystalicznego MW zawieszzonego w fazie ciekłej.

Aby uzyskać odlew o możliwie dużej gęstości, materiał powinien mieć strukturę drobnokrystaliczną. Często stosuje się więc operację technologiczną nazywaną potocznie „kaszkowaniem”[4]. Proces ten polega na wylaniu materiału podgrzanego kilka stopni powyżej temperatury topnienia do płytkich naczyń, w których jest intensywnie mieszany (i studzony) do stanu, w którym jest on nadal płynny, ale w objętości nastąpiła już częściowa krystalizacja. W odpowiednio dobranym momencie przerywa się mieszanie, przelewa się go do skorupy pocisku i pozostawia do krzepnięcia. Dzięki temu w objętości krzepnącego materiału występuje duża ilość zarodków krystalizacji, co prowadzi do uzyskania bardziej drobnokrystalicznej struktury.

Inną metodą wpływania na strukturę krystaliczną jest dodawanie modyfikatorów krystalizacji. Substancje te promują tworzenie zarodków krystalizacji we wczesnym stadium krzepnięcia, prowadząc do uzyskania pożądanej drobnoziarnistej struktury. Przykładowo, jako odpowiedni modyfikator dla trotylu uznaje się heksanitrostilben (HNS) dodawany w ilości ok. 0,5% masowego [1, 6].

W przypadku dużych wyrobów, które nie są narażone na wysokie przeciążenia w warunkach wykorzystania bojowego, takich jak bomby lotnicze (o masie przekraczającej 100 kg) lub głowice raket dużego kalibru, stosuje się również tzw. metodę biszkoptową, w której część materiału dozowana jest w postaci zestalonego granulatu. Pozwala ona skrócić czas stygnięcia (nawet o połowę) i ograniczyć skurcz odlewniczy materiału[4].

Zaletami elaboracji amunicji metodą odlewania są możliwość napełniania komór pocisków o niemalże dowolnej geometrii i wymiarach oraz relatywna prostota wykorzystywanej aparatury względem innych metod elaboracji – przy posiadaniu odpowiednich kadr w razie potrzeby możliwe jest zorganizowanie produkcji w praktycznie dowolnym zakładzie posiadającym instalację z parą grzewczą. Wadami są powolność procesu wymuszona czasem stygnięcia materiału, niewielki asortyment materiałów nadających się do elaboracji, częstsze niż w pozostałych metodach występowanie defektów skutkujących

koniecznością odrzucenia całej partii pocisków oraz wysokie wymagania odnośnie odtwarzalności warunków prowadzenia procesu.

Metodę tą stosuje się do produkcji amunicji o dużych rozmiarach i/lub skomplikowanej geometrii wewnętrznej: bomby lotnicze, pociski artyleryjskie większego kalibru, miny (zwłaszcza morskie), granaty moździerzowe i ręczne.

1.2. Zalewanie płynną kompozycją z sieciującą osnową polimerową (ang. „*cast and cure*”)

Rozwój w dziedzinie chemii polimerów pozwolił na opracowanie kompozycji klasy PBX (ang. *Polymer Bonded Explosive*), w których ciekłą osnowę stanowi odpowiednio dobrana mieszanina prepolimeru, środka sieciującego oraz plastyfikatora, natomiast właściwości wybuchowe zapewniają zawieszone w niej kruszące materiały wybuchowe w postaci krystalicznej [7, 8]. Po zmieszaniu składników i dodaniu środka sieciującego, kompozycję odpowietrza się pod próżnią i wprowadza do skorupy pocisku, gdzie w wyniku reakcji chemicznej następuje pełne usieciowanie i utwardzenie polimeru.

Zaletą tej metody jest dobra kompatybilność z wieloma kruszącymi materiałami wybuchowymi, możliwość zachowania odpowiedniej lejności nawet przy dużym udziale masowym fazy stałej, relatywnie wysokie gęstości finalnych kompozycji oraz zazwyczaj ich mała wrażliwość na bodźce mechaniczne. Wadami są natomiast znacznie bardziej skomplikowany etap sporządzania mieszaniny wybuchowej, utrudniony proces utylizacji amunicji po przekroczeniu przez nią rezerwów (w porównaniu do mieszanin topliwych, z których materiał wybuchowy w niektórych przypadkach można „wytopić” i poddać recyklingowi) oraz zazwyczaj wyższa cena.

1.3. Prasowanie sproszkowanych lub granulowanych materiałów wybuchowych na prasach hydraulicznych

Jeżeli konstrukcja danego rodzaju amunicji na to pozwala, w warunkach przemysłowych chętnie wykorzystywana jest metoda elaboracji przez prasowanie na prasach hydraulicznych [4]. Z oczywistych względów stosowanie tej metody jest możliwe tylko w przypadku pocisków, które posiadają otwór na zapalnik o średnicy większej niż największa średnica komory wewnętrznej lub posiadają skorupę skręcaną z kilku elementów. Metoda ta pozwala na stosowanie znacznie większej gamy materiałów i kompozycji wybuchowych niż metody odlewania, wliczając silne kruszące materiały wybuchowe. Pozwala to na uzyskiwanie ładunków o wyższych parametrach detonacyjnych i większej skuteczności rażenia. Sama operacja prasowania polega na wprowadzeniu sproszkowanego lub granulowanego materiału do matrycy i stopniowym jego ściśnięciu do określonego ciśnienia lub wymiarów, a następnie krótkotrwałym utrzymaniu ciśnienia, które pozwala uniknąć defektów wynikających ze sprężystego rozszerzenia się zapraski po zdjęciu nacisku na tłok. Operacja prasowania trwa kilka sekund, dzięki czemu na pojedynczym stanowisku można osiągnąć bardzo wysoką zdolność produkcyjną (w porównaniu z metodą elaboracji przez zalewanie) [4, 5]. Również ilość czynności w ramach obróbki wykańczającej jest mniejsza, ponieważ stosując odpowiednią matrycę można np. ukształtować gniazdo pod zapalnik już w trakcie prasowania.

Pewnym ograniczeniem natomiast jest niemożność zaprasowania ładunku o dużym stosunku wysokości do średnicy/szerokości w pojedynczej operacji. Może to bowiem skutkować powstaniem wewnątrz ładunku gradientu gęstości. W praktyce prasuje się więc

ładunki o wysokości nie przekraczającej 2 średnic, a jeżeli konieczne jest uzyskanie ładunku dłuższego to stosuje się łączenie kilku osobno zaprasowanych części lub też doprasowywanie warstw w kilku krokach.

Jeżeli zachodzi taka potrzeba, w celu poprawienia gęstości ładunków mogą być stosowane także specyficzne odmiany tej metody, w której prasowanie zachodzi w podwyższonej temperaturze, z jednoczesnym odpompowywaniem gazów, czy też przy jednoczesnym obciążeniu prasowanego materiału od góry i od dołu [2].

Zaletami tej metody elaboracji są szybkość, duża produktywność i możliwość automatyzacji całego procesu, szeroki asortyment materiałów wybuchowych, które można elaborować tą metodą oraz możliwość uzyskania ładunków o wysokich parametrach detonacyjnych a także charakteryzujących się dużą wrażliwością na pobudzenie do detonacji (w porównaniu do materiałów odlewanych). W przypadku tej metody znacznie łatwiej można również stosować elaborację pośrednią, która umożliwia przeprowadzenie pełnej kontroli jakości każdego wyprodukowanego ładunku. Wadami są natomiast konieczność stosowania specjalistycznej aparatury (prasy z osłonami pancernymi i zdalną kontrolą, precyzyjnie wykonane matryce) oraz ograniczenia względem kształtu ładunku. Najczęściej jest wykorzystywana do produkcji niewielkich pocisków i głowic o prostej geometrii komór wewnętrznych, ładunków kumulacyjnych, pobudzaczy, ładunków minerskich i granatów ręcznych.

1.4. Prasowanie sproszkowanych lub granulowanych materiałów wybuchowych za pomocą tłoczni ślimakowej („sznekowanie”)

Metody elaboracji przez prasowanie tłoczniem ślimakowym pierwotnie zostały opracowane w celu umożliwienia elaboracji pocisków o kształcie butelkowym materiałami amonowo-saletrzanymi, takimi jak amonity. Możliwe jest jednak zastosowanie wielu innych sypkich materiałów wybuchowych, choć ze względu na występujące w procesie tarcie, wykluczone jest użycie substancji o dużej wrażliwości na ten bodziec, takich jak heksogen (RDX) czy pentryt (PETN) [4, 5]. Mimo iż w obecnie produkowanej amunicji praktycznie zaprzestano stosowania materiałów amonowo-saletrzanych, metoda ta wciąż może być użyteczna np. do elaboracji pocisków kompozycjami typu PBX, których właściwości reologiczne nie pozwalają na napełnianie metodą odlewania.

Operacja sznekowania polega na wprowadzeniu do komory pocisku zamocowanego na stojaku śruby tłoczni, na przeciwległym końcu której znajduje się zbiornik zasilający z materiałem wybuchowym. Konstrukcja tłoczni może być rurowa (na całej długości śruby tłocznik jest otoczony dodatkową rurą), lub bezrurowa. Szybkość podawania materiału zależy od prędkości obrotowej tłoczni ślimakowej, a także jego geometrii. W miarę wypełniania skorupy rośnie nacisk na materiał wybuchowy, powodując jego rozprowadzenie we wnętrzu skorupy. Po osiągnięciu odpowiedniego ciśnienia, dobieranego zależnie od rodzaju elaborowanego materiału wybuchowego odpowiedni mechanizm prasy automatycznie rozpoczyna wycofywanie śruby tłoczni [4, 5].

Pewnym problemem, zaobserwowanym w przypadku tej metody elaboracji jest fakt, że skutkuje ona stosunkowo dużym gradientem gęstości materiału wybuchowego w gotowym wyrobie. W otoczeniu osi ładunku występuje słup materiału o gęstości większej nawet o 10% niż średnia gęstość w całym pocisku, natomiast przy ściankach gęstość jest najniższa. Rozkład

taki jest bardzo niekorzystny z punktu widzenia użytkowego, ponieważ centralna część, z którą styka się zapalnik będzie z powodu wysokiej gęstości trudna do pobudzenia (jest to problemem zwłaszcza w przypadku amatołu). Natomiast niska gęstość materiału przy ściankach skorupy redukuje siłę rażenia pocisku, zmniejszając zdolność do napędzania odłamków.

Zaletami tej metody jest możliwość napełniania skorup pocisków o wybrzuszoną lub butelkowym kształcie komór wewnętrznych, duża wydajność i możliwość automatyzacji procesu oraz szerszy niż w przypadku zalewania asortyment materiałów wybuchowych możliwych do zastosowania. Jako wady można wymienić konieczność stosowania skomplikowanej aparatury, niemożliwość elaboracji materiałami wrażliwymi na tarcie (np. flegmatyzowany heksogen/pentryt), nierównomierną gęstość ładunku i jej niekorzystny rozkład oraz brak możliwości elaboracji pocisków dużego kalibru narażonych na wysokie przeciążenia podczas wystrzału.

Najlepiej sprawdza się przy elaboracji pocisków odłamkowo-burzących średniego kalibru, oraz granatów moździerzowych o kalibrze 82-120 mm [4, 5].

2. Topliwe materiały wysokoenergetyczne

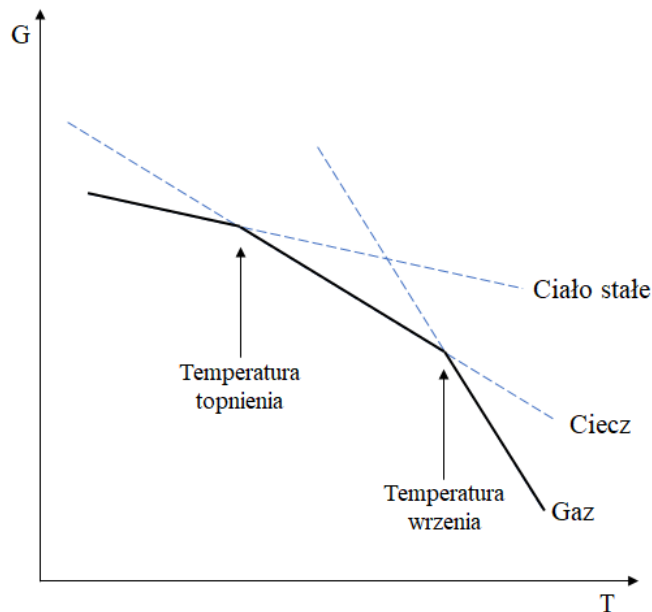
Topnienie substancji stałych pod wpływem ich ogrzania jest zjawiskiem fizycznym doskonale znanym każdemu człowiekowi z życia codziennego. Na poziomie molekularnym topnienie wiąże się z odblokowaniem pełnej swobody ruchu cząsteczek w całej objętości fazy ciekłej oraz zanikiem dalekosiężnego ich uporządkowania występującego w stałym stanie skupienia [9]. Uporządkowanie w cieczy może mieć natomiast miejsce na krótkim dystansie, rzędu kilku nm – przykładowo cząsteczki wody najczęściej występują w formie tzw. klastrów po 8 cząsteczek (rzadziej po 5 lub 6) [10]. Oddziaływania te znoszą się jednak w objętości cieczy, z wyłączeniem granicy faz. Natomiast zasadniczą właściwością cieczy, która odróżnia je od gazów jest ich nieściślność (brak zdolności do łatwej zmiany objętości), oraz znacznie wyższa gęstość.

Z termodynamicznego punktu widzenia, topnienie jest procesem zachodzącym samorzutnie powyżej charakterystycznej dla danego ciśnienia temperatury, nazywanej temperaturą topnienia. Zanik oddziaływań dalekosiężnych w fazie stałej pozwala na minimalizację potencjału chemicznego układu (rys. 1), a tym samym maksymalizację jego entropii zgodnie z drugą zasadą termodynamiki [9].

W przypadku materiałów wysokoenergetycznych topnienie z utworzeniem fazy ciekłej, która pozostaje stabilna w szerokim zakresie temperatur jest właściwością rzadko występującą. Dzieje się tak, ponieważ wszystkie materiały wysokoenergetyczne są *de facto* układami metastabilnymi o ograniczonej odporności termicznej, która w dominującej większości przypadków nie przekracza 350 °C (zwykle wynosi znacznie mniej). Często więc rozkład następuje przed osiągnięciem przewidywanej temperatury topnienia danego materiału wybuchowego. Uporządkowana sieć krystaliczna związku wybuchowego w stałym stanie skupienia zapewnia także dodatkową stabilizację jego struktury, a jej zanik może prowadzić do rozkładu. Zjawiskiem dość często obserwowanym podczas badania stabilności termicznej indywidualnych materiałów wybuchowych jest topnienie połączone z rozkładem, bardzo charakterystyczne np. dla powszechnie wykorzystywanego heksogenu. Należy także wspomnieć, że podczas projektowania nowych związków wybuchowych w celu zapewnienia małej wrażliwości i odporności termicznej stosuje się wprowadzanie podstawników

i elementów strukturalnych sprzyjających tworzeniu rozległych sieci wiązań wodorowych czy oddziaływań „stackingowych”. Z reguły skutkuje to jednak znacznym podwyższeniem temperatury, w której następuje topnienie.

Tak więc uzyskanie stabilności fazy ciekłej w zakresie temperatur na tyle szerokim, aby był on użyteczny technologicznie, wymaga osiągnięcia delikatnego balansu odpowiedniej stabilności chemicznej i termicznej materiału przy jednoczesnym wyeliminowaniu z jego struktury fragmentów warunkujących tworzenie sieci krystalicznej trwałej nawet w wysokich temperaturach.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie zmian energii swobodnej układu w funkcji temperatury (na podstawie [9])

2.1. Historycznie i współcześnie stosowane materiały i kompozycje topliwe

Ze względu na szereg koniecznych do spełnienia wymagań, historycznie jedynie kilka topliwych związków wybuchowych znalazło szerokie zastosowanie przemysłowe. Odegrały one jednak ogromną rolę w historii wojskowości, gdyż skala ich produkcji (szczególnie w okresie I i II Wojny Światowej) umożliwiła prowadzenie działań wojennych o niespotykanej wcześniej intensywności [11]. W poniższym rozdziale przedstawiono charakterystykę obecnie i historycznie stosowanych w przemyśle związków i kompozycji topliwych.

2.1.1. 2,4,6-Trinitrofenol (kwas pikrynowy, TNF)

Historycznie pierwszym materiałem wybuchowym stosowanym do napełniania pocisków metodą odlewania był 2,4,6-trinitrofenol, nazywany również kwasem pikrynowym (od greckiego słowa *pikros*, oznaczającego „gorzki”) [11]. W powszechnym użyciu spotyka się także inne jego nazwy, pod którymi był stosowany w różnych krajach, m. in. shimoza (Japonia), melinit/melinite (Francja, ZSRR), lyddit (Wielka Brytania) [12, 13]. Związek ten został otrzymany po raz pierwszy w 1771 r. przez brytyjskiego chemika P. Woulfe’a, i przez długi czas był stosowany nie jako materiał wybuchowy, lecz jako żółty barwnik do wełny i jedwabiu. Wykorzystywanie go do elaboracji pocisków rozpoczęło się dopiero pod koniec

XIX wieku [14], a szczególnie intensywne było w okresie I Wojny Światowej. Kwas pikrynowy otrzymuje się zazwyczaj przez sulfonowanie fenolu i następcze nitrowanie pochodnych sulfonowych. Wprowadzenie grupy sulfonowej powoduje zmniejszenie aktywności fenolu w reakcjach substytucji elektrofilowej. Bez zastosowania tego kroku reakcja nitrowania przebiegałaby zbyt szybko, by możliwa była jej kontrola w skali przemysłowej [13, 14].

Kwas pikrynowy ma postać żółtych kryształów o kształcie igieł lub płytek o gęstości 1,77 g/cm³. Topi się w temperaturze 122,5 °C i rozkłada powyżej 300 °C. Rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych: acetonie, metanolu, chloroformie, benzenie, toluenie, eterze dietylowym, a także w wodzie (ok. 1-7% w zależności od temperatury). Detonuje z prędkością 7350 m/s przy gęstości 1,7 g/cm³. Jego wrażliwość na uderzenie wynosi 16 J [2].

Ponieważ temperatura topnienia czystego kwasu pikrynowego jest relatywnie wysoka, często sporządzano kompozycje wybuchowe z dodatkiem innych nitro związków aromatycznych w celu jej obniżenia [2, 15]. Składy niektórych z nich przedstawiono w tabeli 1. Stosowano także dodatek parafiny, np. we francuskiej mieszaninie MP (*melinite/P* – 88% TNF, 12% parafiny) [16]. Wiele z tych kompozycji topi się poniżej 100 °C, dzięki czemu w trakcie I Wojny Światowej możliwa była elaboracja pocisków w doraźnie mobilizowanych zakładach produkcyjnych, często ze znacznym udziałem prostych, ręcznych narzędzi i urządzeń.

Trinitrofenol posiada kilka istotnych wad, lecz najważniejszą z nich jest jego silnie kwasowy charakter, skutkujący tworzeniem w kontakcie z metalowymi narzędziami lub skorupami pocisków wysoce wrażliwych na bodźce mechaniczne soli. Wiele z nich można zakwalifikować jako inicjujące materiały wybuchowe. Przykładowo, pikrynian ołowiu wykazuje wrażliwość porównywalną do azydku ołowiu powszechnie stosowanego w spłonkach detonujących. Tworzenie pikrynianów było przyczyną wielu poważnych wypadków w zakładach produkujących trinitrofenol.

Wraz ze wzrostem przemysłowej produkcji trotylu, znaczenie kwasu pikrynowego zaczęło maleć już w trakcie trwania I Wojny Światowej, a po wojnie nastąpiło zupełne odejście od jego stosowania [11]. W ograniczonym zastosowaniu pozostała jedynie jego sól amonowa, znana pod nazwą „Dunnite” lub „Explosive D”. Nie jest ona jednak związkiem topliwym [12].

Tabela 1. Kompozycje wybuchowe zawierające kwas pikrynowy [15]

Nazwa kompozycji	Skład [%]						
	Kwas pikrynowy	Dinitrofenol	TNT	Trinitro-krezol	Nitro-naftalen	Dinitro-naftalen	Heksyl (HNDPA)
MDN	80	-	-	-	-	20	-
MNN	70	-	-	-	30	-	-
MTTC	55	-	35	10	-	-	-
MDPC	55	35	-	10	-	-	-
Cresylite No 2	40	-	-	60	-	-	-
MAT	60	-	40	-	-	-	-
MBT	60	40	-	-	-	-	-
Shellite	70	30	-	-	-	-	-
Shellite (mod.)	70	-	-	-	-	-	30

2.1.2. 2,4,6-Trinitroanizol (TNAN)

Trinitroanizol tworzy bladożółte kryształy w kształcie płatków, topiące się w temperaturze 68 °C i rozkładające powyżej 310 °C. Ich gęstość wynosi 1,61 g/cm³, a gęstość stopionego materiału ok. 1,4 g/cm³ [17]. Substratem do jego produkcji jest 1-chloro-2,4-dinitrobenzen, który poddaje się reakcji z metanolanem sodu w środowisku metanolu. Powstały 2,4-dinitroanizol jest następnie nitrowany mieszaniną kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V) [14].

TNAN jest bardzo dobrze rozpuszczalny w benzenie, toluenie, chloroformie, acetonie, octanie etylu i pirydynie, a umiarkowanie rozpuszczalny w metanolu i etanolu [18]. W wodzie rozpuszcza się słabo, lecz zawilgocony ulega powolnej hydrolizie do kwasu pikrynowego. Reakcja ta skutkuje możliwością zwiększenia wrażliwości TNAN w wyniku tworzenia niebezpiecznych pikrynianów metali w kontakcie z metalowymi narzędziami czy elementami pocisków. Natomiast czysty TNAN wykazuje mniejszą wrażliwość na działanie bodźców mechanicznych niż TNT. W badaniu wrażliwości na uderzenie reaguje przy energii 20 J, natomiast na aparacie tarcowym Petersa nie daje reakcji nawet przy maksymalnym obciążeniu (353 N). Prędkość detonacji lanego TNAN wynosi 6800 m/s przy gęstości 1,57 g/cm³ [18].

Wojskowe zastosowanie trinitroanizolu było ograniczone głównie do państw Osi w trakcie II Wojny Światowej. Niemcy stosowali czysty TNAN pod nazwą „Trisol” lub „Nitrolit” w pobudzaczkach, pociskach dalekiego zasięgu, minach morskich i torpedach, a w postaci mieszanin z siarczkiem heksanitrodifenylu (HNDPS) także w bombach lotniczych [13, 18]. Najszerze zastosowanie TNAN miało jednak miejsce w Cesarstwie Japońskim, zarówno jako samodzielny materiał (oznaczany „Typ 91”, stosowany w bombach lotniczych), jak i składnik kompozycji z RDX („Typ 94” – wypełnienie torped) oraz heksylem („Typ 98”, stosowana w bombach lotniczych, minach morskich i bombach głębinowych) [18]. Skład tych mieszanin zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Japońskie kompozycje odlewane zawierające 2,4,6-trinitroanizol

Nazwa kompozycji	Skład [%]		
	Trinitroanizol	Heksyl (HNDPA)	Heksogen (RDX)
Typ 91 / Trisol	100	-	-
Typ 94	60	-	40
Typ 98	60-70	30-40	-

TNAN tworzy także niskotopliwe eutektyki z niektórymi nitroarenami, np. tetrylem, trinitrobenzenem (TNB), TNT czy kwasem pikrynowym, jednakże ze względu na ich niską temperaturę topnienia (poniżej 50 °C) nie mają one praktycznego zastosowania [18].

Obecnie TNAN nie jest już stosowany, przede wszystkim ze względu na swoją niestabilność hydrolityczną i tworzenie niebezpiecznych pikrynianów metali przy długotrwałym składowaniu amunicji. Ponadto ze względu na relatywnie niską temperaturę topnienia, istnieje ryzyko, że mógłby on ulegać nadtopieniu i „wypacać się” w przypadku nagrzania pocisków przy silnym nasłonecznieniu. TNAN ma także właściwości drażniące w kontakcie ze skórą [18].

2.1.3. 2,4,6-Trinitrotoluen (trotyl, TNT)

2,4,6-Trinitrotoluen, powszechnie znany jako trotyl, jest bez wątpienia najbardziej rozpowszechnionym materiałem wybuchowym wykazującym topliwość. Jego skala produkcji i liczność zastosowań sprawia, że można go uznać za jeden z najważniejszych związków w historii materiałów wybuchowych. O tym, jak ogromne znaczenie miał on dla wojskowości może świadczyć fakt, że stał się powszechnie uznawanym wzorcem używanym do charakteryzowania mocy nie tylko innych materiałów wybuchowych (za pomocą tzw. równoważnika trotylowego), ale także broni jądrowej.

Trotyl został otrzymany po raz pierwszy w 1863 roku przez Wilbranda, jednakże przez długi czas jego zastosowanie było ograniczone wysokimi kosztami produkcji i dostępnością surowców. W 1902 r. trotyl został oficjalnie zatwierdzony jako następca kwasu pikrynowego w armii niemieckiej [19]. W trakcie I Wojny Światowej rozpoczęto proces przejścia na trotyl w armiach wszystkich stron konfliktu, jednakże proces ten był spowalniany przez zbyt niską dostępność toluenu, i zakończył się dopiero po zakończeniu działań zbrojnych.

Kluczowymi osiągnięciami, które umożliwiły zwiększanie skali produkcji trotylu były wprowadzenie do przemysłu procesu katalitycznej syntezy kwasu siarkowego(VI) i oleum (1901 r.), opracowanie metody produkcji amoniaku i kwasu azotowego(V) przez wiązanie azotu z powietrza (1913 r.) oraz opracowanie procesów hydrotrefingowania ropy naftowej i udoskonalenie procesu oczyszczania toluenu (koniec lat 30 XX wieku). Pod koniec II Wojny Światowej produkcja trotylu w Stanach Zjednoczonych osiągnęła poziom 3,6 miliarda funtów (1,6 miliona ton) rocznie [19].

Szczegółowe omówienie historycznie stosowanych metod produkcji trotylu przedstawiono w pracy [13]. Obecnie przemysłowa produkcja TNT jest prowadzona niemalże wyłącznie metodą ciągłą. Pozwala ona bowiem na zmniejszenie rozmiarów aparatury i ilości niezbędnego personelu przy zachowaniu wysokiej zdolności produkcyjnej.

Nitratory (zwykle w liczbie 6 do 8), połączone w sposób kaskadowy, pracują w narastających stopniowo temperaturach, oraz są zasilane mieszaninami nitrującymi o rosnącej aktywności. Na wyjściu z każdego nitratora mieszanina nitrozwiązków jest oddzielana w separatorze i kierowana do kolejnego. Natomiast zużyte kwasy są przeciwwątkowo kierowane do poprzedniego reaktora, gdzie po odpowiedniej zmianie składu (uzupełnieniu zużytego kwasu azotowego) mogą zostać ponownie wykorzystane. Dzięki temu możliwe jest bardziej efektywne wykorzystanie surowców i ograniczenie ilości kwasów odpadowych. Na wyjściu z ostatniego nitratora uzyskuje się mieszaninę zawierającą ponad 90% 2,4,6-trinitrotoluenu oraz kilka procent zanieczyszczeń złożonych z niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu, niewielkiej ilości dinitrotoluenów a także produktów ubocznych (głównie znitrowanych produktów utlenienia toluenu). Zanieczyszczenia te zmniejszają trwałość i obniżają temperaturę topnienia trotylu, co mogłoby prowadzić np. nadtapiania i „wypacania” materiału z zaelaborowanych pocisków. Konieczne jest więc ich usunięcie w tzw. procesie siarczynowania, polegającym na przemywaniu stopionego surowego produktu 2 % roztworem siarczanu(IV) sodu. Związek ten reaguje z izomerami trinitrotoluenu tworząc rozpuszczalne w wodzie sole kwasów dinitrotoluenosulfonowych, przy czym reakcja ta zachodzi znacznie szybciej dla izomerów niesymetrycznych [2, 13]. Uzyskany produkt handlowy ma czystość wystarczającą do zastosowania w ładunkach i kompozycjach

wybuchowych. Jeżeli zachodzi potrzeba dodatkowego oczyszczenia, to w warunkach laboratoryjnych można przeprowadzić dodatkowo jego rekrytalizację z rozpuszczalnika organicznego [2].

Rekrytalizowany 2,4,6-trinitrotoluen ma postać białych igieł o lekko żółtym odcieniu, natomiast produkt handlowy z powodu zachodzących na powierzchni reakcji fotolizy ma barwę ciemnożółtą. Zazwyczaj jest dostarczany w postaci granulatu (tzw. trotyl łuskowany). Gęstość kryształów wynosi $1,65 \text{ g/cm}^3$, w stanie stopionym ulega ona zmniejszeniu o około 12%. W zależności od czystości topi się w temperaturze ok. $80,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i rozkłada powyżej $330 \text{ }^\circ\text{C}$ (choć przy powolnym ogrzewaniu oznaki rozkładu można zaobserwować już przy $240 \text{ }^\circ\text{C}$) [13]. Rozpuszcza się w acetonie, benzenie, toluenie, gorącym etanolu i metanolu.

Parametry detonacyjne i wrażliwość trotylu na bodźce inicjujące często są traktowane jako referencyjne podczas oceny innych materiałów wybuchowych. Prędkość detonacji TNT przy gęstości $1,6 \text{ g/cm}^3$ wynosi 6900 m/s , a ciśnienie detonacji ok. $18,5 \text{ GPa}$. Wrażliwość na uderzenie 15 J , na tarcie powyżej 353 N [2]. Interesującą właściwością trotylu jest jego znacznie większa wrażliwość na pobudzenie wybuchowe w ładunkach prasowanych. Detonują one pewnie od standardowej spłonki nr 8, natomiast przy stosowaniu ładunków odlewanych dla zapewnienia niezawodnej inicjacji zaleca się dodatkowe stosowanie niewielkiego pobudzacza.

Ze względu na dobre parametry wybuchowe, niskie koszty produkcji oraz zgodność kontaktową TNT z typowymi składnikami kompozycji wybuchowych, znana jest ogromna liczba mieszanin z jego udziałem, które mogą być formowane w ładunki metodą odlewania. Ich pełne usystematyzowanie jest praktycznie niemożliwe, również ze względu na fakt, iż w trakcie I i II Wojny Światowej, kiedy w warunkach produkcji wojennej możliwości produkcji silnych kruszących materiałów wybuchowych nie były w stanie sprostać zapotrzebowaniu, składy były często modyfikowane. Aby nie obniżać wolumenów produkcji amunicji, część silnych kruszących materiałów wybuchowych zastępowano dostępnymi w przemyśle związkami niżej znitrowanymi, nieorganicznymi utleniaczami, a z czasem nawet substancjami niewybuchowymi (np. chlorkiem sodu), aby uzyskać ładunek o wymaganej gęstości [15]. Wiele kompozycji o tej samej nazwie może również wykazywać drobne różnice w składzie w zależności od kraju produkcji. Najczęściej spotykane składy zestawiono w tabeli 3.

Obecnie wiele z tych kompozycji jest już wycofywanych z użycia, głównie ze względu na niedostateczne osiągi (amatole, baronale), wycofanie ich składników (pikratole, tetrytole), lub nadmierną wrażliwość (pentolity). Największe znaczenie utrzymują Kompozycja B oraz mieszaniny aluminizowane, które ze względu na obecność w ich składzie proszków glinu wykazują efekt termobaryczny. W niektórych specyficznych zastosowaniach (przede wszystkim w ładunkach kumulacyjnych) cenione są także oktole. Ze względu na dużą gęstość oktogenu (HMX) są one lejne nawet przy zawartości do 70-75% tego składnika. Ładunki kumulacyjne elaborowane oktolem oferują przebicie większe o ok. 10-15% względem Kompozycji B, lecz są przy tym 2,5-5 razy droższe [12]. Stosuje się je przede wszystkim w zaawansowanym uzbrojeniu, gdzie cena głowicy stanowi niewielką część kosztu systemu uzbrojenia, a poprawa zdolności rażenia uzasadnia wysokie koszty MW. Zastosowania kompozycji odlewanych zawierających TNT zestawiono w tabeli 4.

Tabela 3. Najczęściej stosowane kompozycje odlewane oparte na TNT [2, 15, 19]

Nazwa kompozycji	Skład [%]									
	TNT	AN	PETN	RDX	HMX	Ex. D	BaN	Al	Wosk	Tetryl
Amatol	40-60	40-60	-	-	-	-	-	-	-	-
Baratol	25-40	-	-	-	-	-	60-75	-	-	-
Baronal	35	-	-	-	-	-	50	15	-	-
Komp. B	39,5	-	-	59,5	-	-	-	-	1	-
Cyklitol	30-40	-	-	60-70	-	-	-	-	-	-
DBX	40	21	-	21	-	-	-	18	-	-
H-6	30	-	-	45	-	-	-	20	5	-
Minol	40-48	38-42	-	-	-	-	-	10-20	-	-
Oktol	25-30	-	-	-	70-75	-	-	-	-	-
Pentolit	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Pikratol	48	-	-	-	-	52	-	-	-	-
Tetrytol	30	-	-	-	-	-	-	-	-	70
Torpex	40	-	-	42	-	-	-	18	-	-
Trialen	70	-	-	15	-	-	-	15	-	-

AN – azotan(V) amonu, BaN – azotan(V) baru, Ex. D – pikrynian amonu

Tabela 4. Zastosowania kompozycji opartych na TNT [2, 13, 15, 19]

Kompozycja	Przeznaczenie
Amatol	Bomby, pociski artyleryjskie, granaty moździerzowe, granaty ręczne, miny
Baratol	Granaty ręczne, miny przeciwczołgowe, wczesne ładunki jądrowe
Baronal	Torpedy, bomby głębinowe, miny morskie
Kompozycja B	Ładunki kumulacyjne, pociski artyleryjskie, bomby lotnicze, granaty ręczne, ładunki jądrowe
Cyklitol (Heksolity)	Bomby lotnicze, ładunki jądrowe
Oktol	Ładunki kumulacyjne, kierowane bomby i pociski raketowe, subamunicja kasetowa, rakiety powietrze-powietrze, powietrze-ziemia, ziemia-powietrze
Pentolit	Pobudzacze i detonatory, granaty ręczne, ładunki kumulacyjne, pociski odłamkowe do artylerii małego kalibru
Pikratol	Bomby lotnicze i pociski przeciwpancerne z wypełnieniem wybuchowym
Tetrytol	Ładunki saperskie, miny lądowe
Torpex/DBX/H6/Minol	Torpedy, miny morskie, ładunki głębinowe, bomby lotnicze
Tritonal/Trialen	Bomby lotnicze

Ciekawostką może stanowić fakt, iż w pierwszych ładunkach jądrowych zdetonowanych w USA (ładunek „Gadget”) i ZSRR (RDS-1) trotyl stanowił ośnowę obu kompozycji, z których wykonywano tzw. soczewki wybuchowe kompresujące materiał rozszczepialny. Część ładunku o niższej prędkości detonacji była wykonana z barotolu, natomiast o wysokiej prędkości z Kompozycji B [20].

TNT znalazł również zastosowanie jako składnik nowoczesnych, mało wrażliwych kompozycji wybuchowych. W ostatnim ćwierćwieczu rozwiązania tego typu zostały z powodzeniem opracowane i wprowadzone na uzbrojenie w kilku krajach NATO (Tabela 5) [1, 21-24]. W tego typu mieszaninach, zawieszonym w fazie ciekłej kruszącym materiałem wybuchowym najczęściej jest 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on (NTO). Jeżeli konieczne jest zmniejszenie średnicy krytycznej, np. w celu elaboracji pocisków średniego kalibru, mogą być one również domieszkowane cyklicznymi nitroaminami (RDX/HMX). Ponadto stosuje się dodatek różnego rodzaju wosków oraz proszków metali.

Tabela 5. Składy mało wrażliwych kompozycji odlewanych opartych na TNT

Kraj pochodzenia	Nazwa kompozycji	Skład [%]					
		TNT	NTO	Wosk	Al	RDX	HMX
Francja	XF 13333	31±2	48±2	7,5±2	13,5±1	-	-
	XF 11585	31	21	7,5	13,5	27	-
	XF 12366	31	21	7,5	13,5	-	27
USA	AFX-645	32	48	8 (*)	12	-	-
Polska	K-43	32	46	8,0	14	-	-
	K-66	30	37,5	7,5	14	11	-

(*): Indramic-800

Kompozycja XF 13333 została zastosowana w przyjętej na uzbrojenie armii Francuskiej amunicji 155mm LU211-IM [1]. Kompozycja XF 11585 jest rozpatrywana jako wypełnienie granatów moździerzowych oraz burzącej amunicji do armat czołgowych [22]. Kompozycja AFX-645 została opracowana na potrzeby US Air Force jako zamiennik tritonalu dla bomb lotniczych Mk 82 [24]. Natomiast kompozycja K-43 jest stosowana m. in. jako wypełnienie 120 mm amunicji do moździerzy automatycznych SMK 120 „Rak” [25].

2.1.4. 2,4-Dinitroanizol (DNAN)

Obecnie jednym z najczęściej rozważanych zamienników dla trotylu jest 1-metoksy-2,4-dinitrobenzen (2,4-dinitroanizol, DNAN).

Czysty dinitroanizol ma postać białych kryształów o lekkim bursztynowym odcieniu, natomiast techniczny produkt jest barwy żółtej. Gęstość ok. 1,34 g/cm³. Topi się w 94,6 °C i rozkłada powyżej 295 °C. Temperaturę topnienia można obniżyć do 80-85 °C stosując niewielką (5-10%) domieszkę N-metylo-4-nitroaniliny. Jest rozpuszczalny w acetonie, octanie etylu, cykloheksanonie. Wykazuje mniejszą wrażliwość na bodźce mechaniczne niż trotyl, lecz ze względu na gorszy bilans tlenowy i gęstość szacuje się, że kompozycje z jego udziałem mają ok. 10% gorsze parametry względem analogicznych kompozycji z TNT [18, 26]. Ponadto jego wadą jest dość wysoka prężność par w stanie stopionym.

2,4-Dinitroanizol jest związkiem energetycznym klasyfikowanym jako palna substancja stała (klasa HD 4.1) [26]. Dzięki temu podczas jego transportu nie jest konieczne spełnienie tak

rygorystycznych wymagań bezpieczeństwa, jak w przypadku trotylu (materiał wybuchowy, klasa HD 1.1D).

DNAN jako składnik kompozycji wybuchowych po raz pierwszy został zastosowany w trakcie II Wojny Światowej, kiedy to na skutek niedoborów trotylu Niemcy zaczęli elaborować głowice rakiet V-1 mieszaniną Amatol 40 (50% DNAN, 35% azotanu amonu, 15% RDX)[18]. Jednak szersze zainteresowanie tym związkami nastąpiło po 2000 r., kiedy to w Stanach Zjednoczonych uruchomiono na szeroką skalę programy, których celem było opracowanie amunicji małowrażliwej nie zawierającej TNT [1]. W ich wyniku opracowano i wprowadzono na uzbrojenie szereg kompozycji, w których stałe domieszki stanowią NTO, RDX, HMX, nitroguanidyna lub nadchloran amonu. Przykładowo, kompozycja IMX-101 jest przeznaczona do pocisków artyleryjskich i innej amunicji dużego kalibru, kompozycje IMX-104 i PAX-21 do pocisków moździerzowych a kompozycja PAX-48 do czołgowych pocisków odłamkowych [27]. Wybrane składy przedstawiono w tabeli 6. Kompozycje te stanowią obecnie najnowszą generację topliwych materiałów wybuchowych wprowadzonych na uzbrojenie. Cechują się wyjątkowo małą wrażliwością na wszystkie rodzaje bodźców mogących spowodować przypadkową inicjację amunicji na polu walki.

Tabela 6. Wybrane kompozycje IMX wprowadzone na uzbrojenie US Army w 2010 r. [28]

Nazwa mieszaniny	Skład [%]				
	DNAN	NTO	NQ	RDX	AP
IMX-101	43,5	19,7	36,8	-	-
IMX-104	31,7	53	-	15,3	-
PAX-21	34	-	-	36	30

2.1.5. Mieszaniny eutektyczne soli

W przypadku związków o charakterze jonowym topliwość w zakresie niskich temperatur jest właściwością relatywnie rzadko spotykaną. Dotyczy przede wszystkim tych soli, w których budowie występuje duża asymetria rozmiarów przestrzennych kationu i anionu. Jednakże materiały wysokoenergetyczne o budowie jonowej bardzo często są stosowane nie jako indywidualne materiały wybuchowe, lecz w roli składników eutektycznej osnowy w mieszaninach wybuchowych. Tworzenie eutektyków (czyli mieszanin o składzie mającym najniższą możliwą temperaturę topnienia) ma liczne zastosowania praktyczne. Nazwa „eutektyk” pochodzi od języka greckiego i oznacza „łatwo topliwy” [9]. Możliwość uzyskania mieszaniny o obniżonej temperaturze topnienia jest szczególnie cenna w przypadku substancji, których temperatura topnienia zbliżona jest do temperatury ich rozkładu. W niektórych przypadkach pozwala także na obniżenie temperatury topnienia do technologicznie akceptowalnego poziomu pozwalającego na elaborację przez odlewanie.

Pierwsze tego typu kompozycje, oparte głównie na diazotanie etylenodiaminy wykorzystywano w Niemczech już w trakcie II Wojny Światowej [15]. Częstą praktyką jest tworzenie eutektyków z udziałem azotanu amonu, który znacząco poprawia bilans tlenowy kompozycji a przy tym jest bardzo tani. W tabeli 7 przedstawiono szereg składów opracowanych w trakcie II Wojny Światowej. W wielu przypadkach mieszaniny te były relatywnie trudne do zainicjowania (wymagały silnych pobudzaczy) oraz cechowały się dość

niskimi parametrami wybuchowymi. Jednak duży udział taniego w produkcji azotanu amonu pozwalał na ograniczenie zużycia nitroamin i nitrozwiązków, których dostępność w późnym okresie trwania wojny nie zaspokajała zapotrzebowania wojsk niemieckich.

W ostatnich latach podejmowane są próby uzyskania nowych kompozycji eutektycznych w oparciu o sole heterocyklicznych związków wysokoazotowych. Przykładowo, US Army Armament Research, Development and Engineering Center (ARDEC) opracowało matrycę eutektyczną nazwaną AAD, składającą się z azotanu(V) amonu, azotanu 3-amino-1,2,4-triazolu i azotanu 3,5-diamino-1,2,4-triazolu w proporcji 2:1:1. Mieszanina ta została następnie zastosowana w kompozycji AH-55 (50% AAD, 50% HMX) [29]. Jej parametry detonacyjne są niemalże identyczne z Kompozycją B, ponadto AH-55 cechuje się porównywalną stabilnością termiczną i mniejszą wrażliwością na bodźce uderzeniowe. Wadą kompozycji jest natomiast absorbowanie wody z powietrza w przypadku, gdy wilgotność względna przekracza 50%. Wymusza to stosowanie dodatkowych zabezpieczeń pocisków oraz szczególną dbałość o warunki przechowywania w celu zapobiegania niewybuchom z powodu zawilgocenia pocisków.

Tabela 7. Eutektyczne mieszaniny wybuchowe stosowane w trakcie II Wojny Światowej (na podstawie [15])

Nazwa mieszaniny	S-16	S-19	S-19 mod.	S-22-RDX	S-22-HNDP	S-26	H-5	43 C	Albit
Składnik	Udział [%]								
Azotan amonu	32	73,3	55	44	44	55	50	45	60
Azotan sodu	6-8	17,4	9	9	9	9	5	-	-
Azotan potasu	0-2	-	4,2	3	3	4,2	-	-	-
Azotan wapnia (tetrahydrat)	-	-	-	-	-	-	15	15	-
Diazotan etylenodiaminy	10	-	-	14	14	-	10	-	-
Mocznik	-	9,3	1,8	-	-	1,8	-	-	-
Azotan guanidyny	-	-	-	-	-	-	-	10	22,5
Nitroguanidyna	-	-	-	-	-	-	-	-	17,5
Proszek Al	40	-	15	15	15	15	-	-	-
Heksogen	10	-	15	15	-	-	20	-	-
Heksyl	-	-	-	-	15	15	-	-	-
Trotyl	-	-	-	-	-	-	-	30	-

2.1.6. Mieszaniny z niewybuchową topliwą matrycą

Alternatywą dla topliwych materiałów wybuchowych jako matryc w odlewanych kompozycjach wybuchowych jest zastosowanie mieszanin wosków naturalnych zmieszanych niewielką ilością wysokowrzącego plastyfikatora. Rozwiązanie takie zostało przedstawione w patencie [30]. Opisane kompozycje zawierają mieszaniny naturalnego wosku Carnauba oraz Okozerytu (rafinowany wosk ziemny) w różnym stosunku masowym, uplastyczniane niewielkim (1-5%) dodatkiem wysokowrzących estrów, takich jak adypinian

bis(2-etyloheksylu), sebacynian bis(2-etyloheksylu), pelargonian izodecyłu, czy ftalan dioktylu. Według autorów, już przy zawartości 15-17% ciekłej matrycy kompozycje z kruszącymi materiałami wybuchowymi z grupy nitroamin (RDX, HMX) wykazują w temperaturze 80-95 °C płynność pozwalającą na formowanie ładunków przez odlanie. Możliwe jest także stosowanie domieszek proszków metali oraz utleniaczy, w tym chloranu(VII) amonu, co ze względu na niekompatybilność tego związku nie jest możliwe w przypadku kompozycji z udziałem trotylu. Mimo silnie ujemnego bilansu tlenowego fazy ciekłej, mieszaniny te cechują się parametrami detonacyjnymi zbliżonymi, a w niektórych przypadkach wyższymi niż trotyl. Ponadto dodatkową zaletą może stanowić brak konieczności stosowania emulgatorów, jak to ma miejsce w przypadku kompozycji TNT z dodatkiem wosków.

Autorzy nie przedstawili dokładnych składów kompozycji, jednak na podstawie parametrów można wnioskować, iż kompozycje nr 1 i 3 prawdopodobnie zawierają HMX, w kompozycji nr 2 składnikiem wysokoenergetycznym jest RDX, natomiast dodatek metaliczny stanowi glin. Przykładowe składy wraz z parametrami detonacyjnymi zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Kompozycje topliwe oparte na mieszaninach plastyfikowany wosk – utleniacz

Składnik	Numer kompozycji / skład [%]		
	1	2	3
Wosk carnauba	10,87	7,25	11,4
Okozeryt	3,63	7,25	0,6
Adypinian bis(2-etyloheksylu)	2,5	2,5	5
RDX	-	83	-
HMX	83	-	65
Proszek Al	-	-	18
D [m/s]	8105	7730	7750
P [GPa]	23,0	19,3	18,1

2.2. Kompozycje z sieciowaną osnową polimerową (curable PBX)

Jednym ze sposobów elaboracji pocisków przez zalewanie jest wykorzystanie mieszanin wybuchowych z osnowami polimerowymi. Ulegają one utwardzeniu w wyniku reakcji sieciowania (w języku angielskim technika ta nazywana jest *cast & cure*). Ich rozwój nastąpił po II Wojnie Światowej, wraz z mającym miejsce w tym czasie dynamicznym rozwojem chemii polimerów. Technologia sporządzania i elaboracji sieciowanych mieszanin wybuchowych typu PBX jest bliźniaczo podobna do produkcji heterogenicznych paliw rakietowych typu APCP (ang. *ammonium perchlorate composite propellant* – paliwo rakietowe o strukturze kompozytowej, zawierające nadchloran amonu). Po zamianie części lub całości substancji stałych wchodzących w skład kompozycji na kruszące materiały wybuchowe, otrzymuje się mieszaniny, którymi przy zastosowaniu identycznej technologii produkcji można elaborować duże głowice rakiet, bomby (szczególnie penetrujące, tzw. „*bunker busters*”), czy też torpedy [7].

Pierwotnie stosowane lepiszcza stanowiły żywice poliestrowo-styrenowe, jednak cechowały się one nadmierną twardością i kruchością, co skutkowało dużą wrażliwością mieszaniny na oddziaływania mechaniczne. Z czasem zaczęto stosować zamienniki, np. polimetakrylan laurylu (LMA) lub poli(tlenek etylenu) (PEG) o różnej masie cząsteczkowej. Obecnie zdecydowanie dominującym rozwiązaniem są jednak żywice powstające w wyniku sieciowania prepolimerów polibutadienowych zakończonych grupami hydroksylowymi (ang. *HTPB – hydroxyl-terminated polybutadiene*) [7]. Ich popularność jest skutkiem dużej wytrzymałości mechanicznej usieciowanych kompozycji nawet przy dużych zawartościach składników stałych, łatwości regulacji twardości i elastyczności przez zmianę ilości plastyfikatora a także małą wrażliwością kompozycji na bodźce mechaniczne. Ponadto kompozycje te, zwłaszcza oparte na oktogenie, oferują relatywnie wysokie parametry wybuchowe. Jako najważniejsze z nich można wymienić amerykańskie kompozycje serii PBXN 1xx (106/107/109/110/111), wykazującą obniżoną wrażliwość PBXW-126 [7], a także francuskie kompozycje serii B22xx (2214/2238/2267A/2268A) i ORA 86 [8].

Bardzo perspektywiczne wydają się być kompozycje, w których osnowę stanowią lepiszcza energetyczne, tzn. takie, w których strukturze występują grupy eksplozoforowe, np. azydkowe lub azotanowe(V). Modyfikacja taka pozwala na dalsze zwiększanie parametrów wybuchowych kompozycji typu PBX, do poziomu nieosiągalnego dla mieszanin z lepiszczem niewybuchowym. Jako najważniejsze polimery energetyczne można wyróżnić poli(azydek glicydyli) (GAP), poli(3-azydometylo-3-metylooksetan) (poliAMMO), poli(3-nitrosymetylo-3-metylooksetan) (poliNIMMO) i poli(bis-azydometylooksetan) (poliBAMMO). Często są one plastyfikowane energetycznymi cieczami, takimi jak np. bis-(2,2-dinitropropylo)acetal (BDNPA) czy bis (dinitropropyloformal) (BDNPF) [1, 7].

Pewne nadzieje budzą także związki należące do klasy energetycznych termoplastycznych elastomerów, które można przeprowadzić w stan ciekły lub półpłynny w wyniku podniesienia temperatury do ok. 100 °C. Pozwalają one bowiem połączyć zalety kompozycji typu PBX z charakterystyczną dla topliwych związków wysokoenergetycznych możliwością recyklingu kompozycji [1].

Pomimo oczywistych zalet, brak jest obecnie doniesień na temat szerszego zastosowania kompozycji PBX z lepiszczami energetycznymi w przemyśle, choć prowadzone są nad nimi dość zaawansowane badania. Jako przykład można wymienić opracowane w Wielkiej Brytanii kompozycje serii CPX [31]. Przykładowo, CPX-413 składa się z 45% NTO, 35% HMX, 10% poli-NIMMO i 10% energetycznego plastyfikatora K10 (65% dinitroetylobenzenu, 35% 2,4,6-trinitroetylobenzenu). Jej prędkość detonacji wynosi 8150 m/s ($\rho=1,74 \text{ g/cm}^3$). Planowane jest użycie jej w ładunkach podwodnych.

Reasumując, kompozycje odlewalne PBX wykazują liczne zalety, do których należą przede wszystkim kompatybilność osnowy z licznymi krystalicznymi związkami wybuchowymi, utleniaczami i proszkami metali, a także możliwość osiągnięcia relatywnie dużego udziału cząstek stałych przy zachowaniu dostatecznej lejukości. Cechy te dają dużą elastyczność przy projektowaniu nowych kompozycji wybuchowych. Ponadto materiały typu PBX zazwyczaj cechują się małą wrażliwością na działanie bodźców mogących spowodować przypadkową inicjację pocisku w warunkach polowych, dzięki czemu mogą być stosowane w amunicji małowrażliwej.

Natomiast wśród wad należy wymienić większy koszt jednostkowy, znacznie bardziej skomplikowany proces sporządzania mieszaniny wybuchowej, większe wymagania aparaturowe (np. konieczność wielokrotnego, dokładnego odpowietrzania kompozycji pod próżnią), stosowanie w produkcji silnie toksycznych odczynników (zwłaszcza substancji sieciujących, którymi najczęściej są izocyjaniany) oraz (w większości przypadków) brak możliwości deelaboracji materiału z pocisku i jego ponownego przetworzenia, jak to ma miejsce w przypadku kompozycji topliwych. Ponadto decydując się na elaborację pocisków mieszaninami typu PBX konieczne jest posiadanie łańcucha poddostawców substratów. Bardzo często bowiem gatunki lepiszczy polimerowych o parametrach zoptymalizowanym pod kątem takich zastosowań są towarem objętym licznymi restrykcjami eksportowymi. Również substancje stałe stosowane w takich kompozycjach powinny cechować się odpowiednią morfologią – pożądane są cząstki o kształcie możliwie sferycznym i pozbawione defektów, ponieważ tylko takie pozwalają uzyskać dostateczną lejność przy dużych zawartościach składników stałych.

2.3. Trendy rozwojowe w dziedzinie topliwych materiałów wybuchowych

Mimo, iż pierwsze odkryte topliwe materiały wybuchowe zostały bardzo szybko i na ogromną skalę zastosowane w technice uzbrojenia, po upowszechnieniu się trotylu oraz kompozycji z jego udziałem przez długi czas nie prowadzono badań, których celem było poszukiwanie alternatywnych związków tej klasy. Wynikało to prawdopodobnie z ogromnego wolumenu produkcji materiałów wybuchowych zarówno podczas II Wojny Światowej jak i w trakcie zimnowojennego wyścigu zbrojeń. W takich warunkach, kryterium ceny amunicji miało kluczowe znaczenie, a trotyl, jako związek o zoptymalizowanej technologii produkcji w skali przemysłowej był pod tym względem bezkonkurencyjny. Przy wyjątkowo niskiej cenie jednostkowej zapewniał on bowiem dużą elastyczność w projektowaniu kompozycji wybuchowych ze względu na kompatybilność z innymi składnikami. Posiadał także relatywnie dobre parametry wybuchowe i właściwości przetwórcze. Pewnym problemem była jednak nadmierna wrażliwość czystego TNT i mieszanin z jego udziałem na działanie bodźców wybuchowych i mechanicznych, na które amunicja może być narażona w warunkach bojowych. Począwszy od lat 60 XX wieku, korzystając z dynamicznego rozwoju dziedziny chemii polimerów, w krajach NATO opracowano szereg kompozycji typu PBX, które wykazywały obniżoną wrażliwość [7, 20]. Jednakże ze względu na koszt, nie stosowano ich do napełniania taniej, masowo produkowanej amunicji artyleryjskiej. Ich zastosowanie pozostawało w dużej mierze ograniczone do zastosowań specjalnych, takich jak głowice zaawansowanych systemów uzbrojenia (np. pociski manewrujące, rakiety powietrze-powietrze), oraz broni jądrowej [20].

W czasie zimnej wojny pojawiły się w literaturze doniesienia na temat kilku nowych materiałów wybuchowych, które wykazywały zdolność do tworzenia stabilnej fazy ciekłej w temperaturach poniżej 100-120 °C, jednakże prawdziwy renesans w poszukiwaniach nowych związków topliwych nastąpił na przełomie XX i XXI wieku. Zakończenie zimnowojennego „wyścigu zbrojeń” spowodowało zmniejszenie wolumenów produkcji amunicji, a także przejście wielu armii na model zawodowy, w którym bezpieczeństwo i życie wysoko wykwalifikowanych żołnierzy stanowiło nadrzędną wartość. Dało to impuls do poszukiwania nowych, innowacyjnych i bezpiecznych rozwiązań, nawet jeśli wiązałyby się to z wyższą ceną

nowej amunicji. Istotne znaczenie miał także wzrost świadomości na temat potencjalnej szkodliwości trotylu dla zdrowia personelu z nim pracującego, oraz dla środowiska.

Wymagania stawiane topliwym związkom wysokoenergetycznym nowej generacji można przedstawić następująco [4, 32, 33]:

1. Ze względu na bezpieczeństwo oraz uwarunkowania technologiczne, temperatura topnienia materiału wybuchowego nie może być wyższa niż 120-130 °C. Aby wykluczyć możliwość częściowego stopienia się materiału wewnątrz pocisku w warunkach polowych (np. podczas ekspozycji na intensywne nasłonecznienie) powinna być ona jednak wyższa niż 70 °C.
2. Przegrzanie materiału wybuchowego o 15-20 °C powyżej temperatury procesowej nie może mieć wpływu na jego trwałość. Ze względów bezpieczeństwa uznaje się, że różnica pomiędzy temperaturą topnienia i rozkładu powinna wynosić co najmniej 50 °C, a optymalnie 100 °C lub więcej.
3. Bezpieczeństwo i stabilność podczas długotrwałego (2-3 godz.) przebywania w stanie stopionym.
4. Pary materiału wybuchowego nie powinny być trujące, ze względu na ryzyko dla pracowników. Prężność pary związku w temperaturze procesu powinna być możliwie niska.
5. Odpowiednie właściwości technologiczne. Materiał powinien wykazywać dobrą adhezję do ścianek skorupy pocisku, nie może też być względem niej reaktywny. Niepożądany jest również wysoki skurcz odlewniczy. Wymagane jest także zapewnienie odpowiednich właściwości reologicznych mieszaniny (dostatecznie mała lepkość).
6. Materiał powinien cechować się małą wrażliwością na działanie bodźców mechanicznych. W szczególności dotyczy to wrażliwości na tarcie, ponieważ podczas elaboracji w toku obróbki końcowej wykonuje się wiele operacji (takich jak kruszenie nadlewk, szlifowanie powierzchni, oczyszczanie gwintów, wiercenie gniazd pod zapalniki) które byłyby zbyt niebezpieczne w przypadku wrażliwego materiału.
7. Ze względu na wymaganą bardzo dużą skalę procesu, synteza materiału topliwego powinna być prosta, tania i możliwie wolna od szkodliwego wpływu na środowisko
8. Materiał powinien mieć parametry wybuchowe zbliżone (lub lepsze) do aktualnie stosowanych rozwiązań, aby nie zachodziła konieczność znacznego przeprojektowania konstrukcji pocisków.

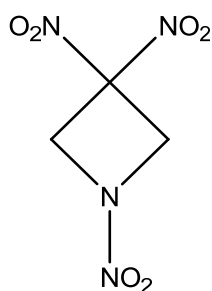
Pomimo podejmowanych przez wiele zespołów badawczych prób, korelacja pomiędzy budową cząsteczki materiału wybuchowego a jego temperaturą topnienia do tej pory nie została precyzyjnie wyjaśniona. W części prac nad tym zagadnieniem wyciąga się wnioski na podstawie analizy zmian temperatury topnienia w obrębie pojedynczych klas związków, w których zmieniana jest wyłącznie liczba, typ i pozycje podstawień grupami funkcyjnymi [34]. Jednakże często trendy te okazują się być fałszywe przy próbach ekstrapolacji na inne klasy związków. Dlatego też prace nad poszukiwaniem nowych topliwych materiałów wysokoenergetycznych mają w znacznej mierze charakter eksperymentalny.

Wśród opisanych w literaturze związków można jednak wskazać kilka wyróżniających się klas związków spełniających wymagania stawiane nowym topliwym materiałom wybuchowym. Poniżej przedstawiono przykłady interesujących związków, dobrane przede wszystkim na podstawie kryterium akceptowalnej temperatury topnienia i odpowiedniego

odseparowanej (wyższej) temperatury rozkładu. Zestawienie to może nie być w pełni wyczerpujące – wynika to z faktu, iż w literaturze nieustannie raportowane są odkrycia nowych materiałów wysokoenergetycznych, a ich odkrywcy czasem nie akcentują nawet możliwego zastosowania w roli topliwego MW. Ponadto niektóre materiały mogą wykazywać zbyt wysoką temperaturę topnienia dla ich indywidualnego zastosowania, lecz po dobraniu odpowiednich domieszek mogłaby być ona obniżona do akceptowalnego poziomu. Dla uproszczenia przyjęto jednak kryterium indywidualnych właściwości związku.

2.3.1. (Poli)nitropochodne azetydyn i azoli

1,3,3-trinitroazetydyna (TNAZ) jest rzadkim przykładem materiału wybuchowego, który zawiera w swej strukturze czterocłonowy pierścień heterocykliczny (rys. 2).



TNAZ

Rys.2. Struktura 1,3,3-trinitroazetydyny

TNAZ po raz pierwszy otrzymano w 1984 r. [35]. Budziła duże zainteresowanie badaczy ze względu na wysokie przewidywane parametry wybuchowe. Opracowano kilkanaście ścieżek syntetycznych pozwalających na uzyskanie tego związku [36], jednak wszystkie z nich są wieloetapowe, generują duże ilości produktów ubocznych, a sumaryczna wydajność syntezy jest niska. Skutkuje to wysokim kosztem wytwarzania tego związku, który na obecną chwilę jest nieakceptowalny dla przemysłu. Mimo tego, w USA w celach badawczych dokonano powiększenia skali syntezy do poziomu kilkuset kilogramów, uzyskując w siedmioetapowym procesie sumaryczną wydajność 57% [37]. TNAZ topi się w temperaturze 101 °C, i zaczyna się rozkładać w około 192 °C [33]. Cechuje się relatywnie wysoką gęstością (1,84 g/cm³), dzięki czemu dorównuje czystemu heksogenowi pod względem parametrów detonacyjnych ($D = 8730$ m/s, $P_{CJ} = 37,2$ GPa). Szacuje się, że zastąpienie trotylu 1,3,3-trinitroazetydyną w Kompozycji B pozwoliłoby zwiększyć parametry wybuchowe nawet o 30% [32].

Poza wysokim kosztem, wadami TNAZ są duża wrażliwość na bodźce mechaniczne, duży skurcz odlewniczy oraz prężność par znacznie przewyższająca trotyl [32, 33].

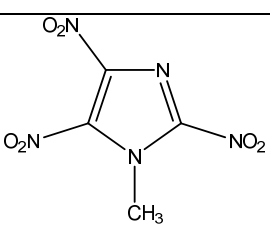
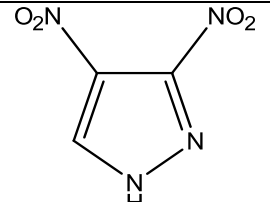
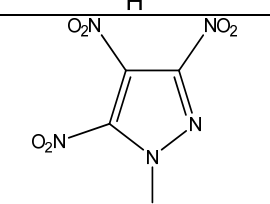
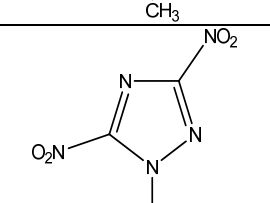
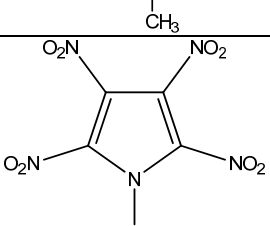
W literaturze proponuje się także wytwarzanie kompozycji TNAZ z polimerami termoplastycznymi (np. octanomaślanem celulozy (CAB), Poli(BAMMO), poli(AMMO), HYTREL, ESTANE) [38], które mogłyby poprawić wytrzymałość mechaniczną odlewów oraz obniżyć wrażliwość na bodźce mechaniczne. Ponadto odkryto, że podobnie jak w przypadku DNAN, optymalnym dodatkiem stopowym, poprawiającym jakość ładunków odlewanych z TNAZ jest N-metylo-4-nitroanilina [32].

2.3.2. Nitrowe pochodne azoli

Jednym z podejść mających na celu poprawę parametrów wybuchowych względem TNT jest zmiana typu pierścienia aromatycznego. Zmniejszenie ilości atomów w pierścieniu aromatycznym oraz częściowe zastąpienie w roli strukturotwórczej węgla azotem pozwala na istotne poprawienie bilansu tlenowego i entalpii tworzenia, co oczywiście ma pozytywny wpływ na parametry detonacyjne.

Już w latach 70 ubiegłego wieku Janssen zaobserwował, iż niektóre pirazole podstawione kilkoma grupami nitrowymi mają względnie niskie temperatury topnienia [39-41]. Największe zainteresowanie zastosowaniem nitropochodnych azoli jako materiałów wybuchowych nastąpiło jednak po 2000 roku, kiedy to odkryto kilka nowych związków z tej grupy. Jako najciekawsze z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych można wymienić: 1-metylo-2,4,5-trinitroimidazol (MTNI) [42,43], 3,4-dinitropirazol (DNP) [39, 44, 45], 1-metylo-3,4,5-trinitropirazol (MTNP) [46], 1-metylo-3,5-dinitrotriazol (MDNT) [47] oraz 1-metylo-2,3,4,5-tetranitropirol (MTNPr) [48]. Ich strukturę i podstawowe parametry przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Zestawienie właściwości wybranych nitropochodnych azoli

Związek	Struktura	T _i [°C]	T _r [°C]	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	P _{CJ} [GPa]
MTNI		82	310	1,78	8800	35,6
DNP		71 [45] 86 [32]	285	1,81	8240	28,8
MTNP		91	256	1,83	8960	33,5
MDNT		98	230	1,68	7850	~30 (zblizone do Komp. B) [32]
MTNPr		100	196	1,93	8950	36,9

Wszystkie wymienione związki można otrzymać z tanich i komercyjnie dostępnych substratów. Za wyjątkiem MDNT cechują się one wysokimi gęstościami ($\sim 1,8-1,9 \text{ g/cm}^3$). Dzięki temu ich indywidualne parametry wybuchowe dorównują (w przypadku związków dinitrowych) lub znacząco przewyższają parametry Kompozycji B. Ich wrażliwość na bodźce mechaniczne jest akceptowalna i plasuje się między wrażliwością TNT i RDX. Związki te nie wykazują również właściwości kwasowych, które mogłyby powodować problemy z kompatybilnością z innymi składnikami kompozycji lub materiałem skorupy pocisku.

Wadami (metylo)nitropochodnych azoli są przede wszystkim bardzo agresywne warunki nitrowania wymagane do uzyskania wysoko znitrowanych związków, zazwyczaj kilkustopniowa synteza skutkująca przeciętną wydajnością, konieczność wprowadzania grupy metylowej za pomocą silnie toksycznych odczynników metylujących ($\text{MeI/Me}_2\text{SO}_4$) oraz generowanie znacznej ilości szkodliwych produktów ubocznych przy syntezie. Na obecną chwilę problemy te ograniczają możliwość przeskalowania syntezy tych związków do rozmiarów przemysłowych.

2.3.3. Metylowe pochodne 5-nitrotetrazolu

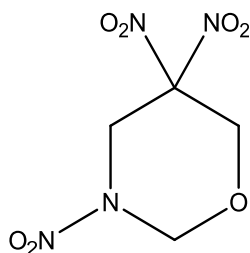
Rzadkim przypadkiem topliwych materiałów wybuchowych z grupy związków wysokoazotowych są 1-metylo-5-nitro-1,2,3,4-tetrazol (1-M-5-NT) oraz 2-metylo-5-nitro-1,2,3,4-tetrazol (2-M-5-NT) [49]. Związki te topią się odpowiednio w 45 i 75 °C, i zaczynają rozkładać w ok. 150 °C, wobec czego teoretycznie możliwe jest formowanie z nich ładunków metodą odlewania. Niestety pomimo dość wysokich prognozowanych parametrów wybuchowych ($D = \sim 8100 \text{ m/s}$) oba związki są nadmiernie wrażliwe na bodźce mechaniczne. 1-M-5-NT jest pod tym względem porównywalny do PETN, natomiast 2-M-5-NT jest jeszcze bardziej wrażliwy. Z tego powodu związki te nie mogą być praktycznie zastosowane.

Sam 1-H-5-nitro-1,2,3,4-tetrazol również jest związkiem topliwym ($T_f = 98 \text{ °C}$), lecz ulega rozkładowi już w 130 °C. Ponadto jest związkiem higroskopijnym i ekstremalnie wrażliwym na działanie bodźców mechanicznych (na poziomie inicjujących materiałów wybuchowych), co wyklucza go z zastosowań w jakichkolwiek kompozycjach.

2.3.4. Oksazyny

Również sześciocłonowe pierścienie oksazyn mogą zostać wykorzystane do syntezy topliwych materiałów wysokoenergetycznych. W pracy [50] opisano syntezę dwóch związków tej klasy, z których jeden jest cieczą o temperaturze topnienia -46 °C , natomiast drugi – 3,5,5-trinitro-1,3-oksazyna (TNTON) topi się w 89 °C i zachowuje stabilność do 230 °C. TNTON cechuje się wyższą niż TNT gęstością ($1,78 \text{ g/cm}^3$) i wysokimi prognozowanymi parametrami wybuchowymi ($D = 8320 \text{ m/s}$, $P_{ej} = 31,0 \text{ GPa}$). Posiada także znakomitą odporność na działanie bodźców mechanicznych.

Materiał ten otrzymuje się w czteroetapowej reakcji z tanich i komercyjnie dostępnych odczynników. Pewną wadę stanowią dość ostre warunki końcowego etapu nitrowania (z wykorzystaniem bezwodnika trifluorooctowego).



TNTON

Rys.3. Struktura 3,5,5-trinitro-1,3-oksazyny

2.3.5. Pochodne oksadiazoli lub ich N-tlenków

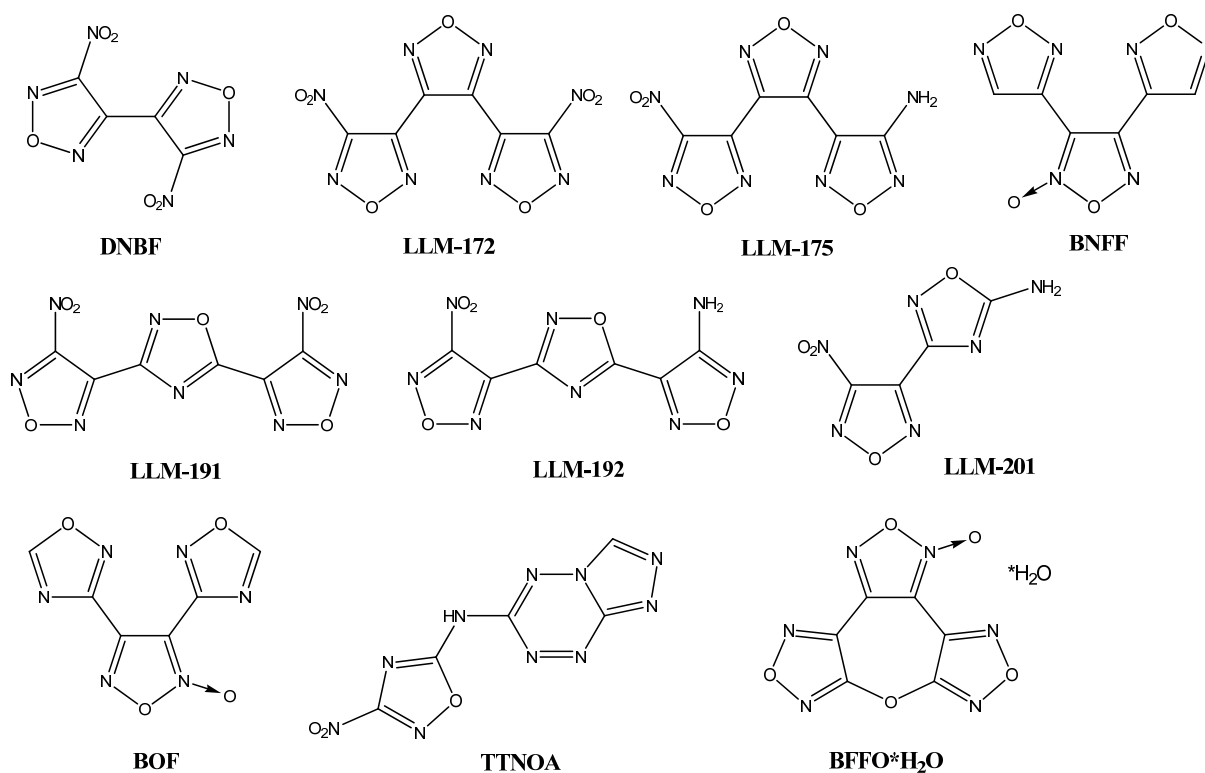
W poszukiwaniach ugrupowań strukturalnych na potrzeby syntezy nowych topliwych materiałów wybuchowych, wysoce perspektywnie wydają się być związki zawierające pierścienie 1,2,5-oksadiazolu (furanu), N-tlenku 1,2,5-oksadiazolu (furoksanu) oraz 1,2,4-oksadiazolu. Pierścienie te tworzą „szkielet” zapewniający wymaganą trwałość termiczną, a także ze względu na wysoki udział heteroatomów umożliwiają uzyskanie cząsteczki o korzystnym bilansie tlenowym. Pierścienie oksadiazolowe często są połączone pojedynczymi wiązaniami C-C, co umożliwia swobodę ich drgań i rotacji. Tak powstałe rdzenie mogą być dalej funkcjonalizowane podstawnikami pomagającymi obniżyć temperaturę topnienia.

Liczne badania nad pochodnymi oksadiazoli były prowadzone szczególnie w Los Alamos w USA. Już w 1968 Coburn opisał uzyskanie w niewielkiej skali 4,4'-dinitro-3,3'-bifurazanylu (DNBF)[51]. Związek ten otrzymuje się w czteroetapowej reakcji wychodząc z dichloroglioksydu. Niestety synteza ta wykorzystuje silnie toksyczne substraty oraz zachodzi z bardzo małą wydajnością. W latach 90 zespół rosyjski [52] opisał alternatywną metodę uzyskiwania 4,4'-diamino-3,3'-bifurazanylu (bezpośredniego prekursora DNBF), jednakże problemem pozostała reakcja ostatecznego utleniania, która wymaga stosowania niebezpiecznego 90% H₂O₂, oraz skomplikowana procedura oczyszczania produktu.

W późniejszym czasie w większej skali otrzymano natomiast związki trójpierścieniowe. W pracy [53] przedstawiono szczegółowy opis najbardziej perspektywnych: 3,4-bis(4-nitrofurazan-3-ylo)furanu (LLM-172 znany również jako BNFF-1), 3-(4-aminofurazan-3-ylo)-4-(4-nitrofurazan-3-ylo)furanu (LLM-175/ANNF-1), a także korespondującego N-tlenku: 3,4-bis(4-nitrofurazan-3-ylo)furoksanu (BNFF/DNTF). Opisano także związki o strukturze mieszanej, obejmującej pierścienie 1,2,5-oksadiazolowe (furanowe/furoksanowe) oraz 1,2,4-oksadiazolowe. Do najciekawszych można zaliczyć 3,5-bis(4-nitrofurazan-3-ylo)-1,2,4-oksadiazol (LLM-191) i 3-(4-aminofurazan-3-ylo)-5-(4-nitrofurazan-3-ylo)-1,2,4-oksadiazol (LLM-192) [53, 54], 3-(4-nitrofurazan-3-yl)-1,2,4-oksadiazolo-5-aminę (LLM-201) [54, 55], bis(1,2,4-oksadiazolilo)furoksan (BOF) [56] oraz N-([1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazyn-6-ylo)-3-nitro-1,2,4-oksazolo-5-aminę (TTNOA) [57]. Ostatni związek stanowi także rzadki przykład topliwego materiału wybuchowego z układem wielopierścieniowym. Duże zainteresowanie budzi także bifurazano [3,4-b:3',4'-f]furoksano [3'',4''-d]oksacykloheptatrien (BFFO)[58], jednakże związek występuje w postaci trwałego monohydratu. W tabeli 10 zestawiono podstawowe parametry topliwych związków wysokoenergetycznych z grupy oksadiazoli. Ich struktury przedstawiono na rys. 4.

Tabela 10. Podstawowe parametry topliwych oksazoli

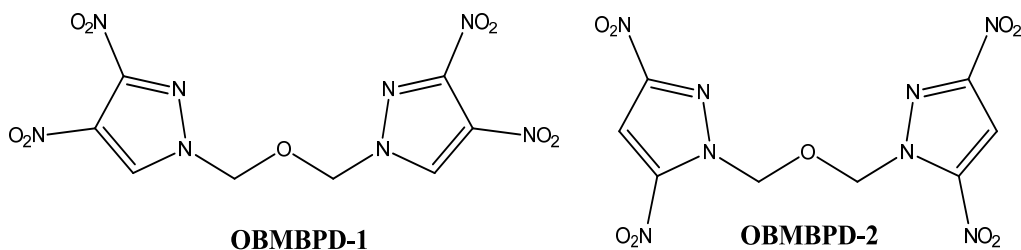
Związek	T _t [°C]	T _r [°C]	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	P _{CJ} [GPa]
DNBF	85	250	1,85	8800	35,6
LLM-172	84	293	1,84	8750	35,0
LLM-175	100	274	1,78	8260	33,0
BNFF	109	279	1,87	8970	37,0
LLM-191	62	261	1,90	8850	36
LLM-192	92	289	1,71	7950	30
LLM-201	97	289	1,74	7800	24,5
BOF	114	227	1,79	7577	24,1
TTNOA	88	226	1,68	8070	25,7
BFFO*H ₂ O	95	250	1,87	8300	33,2

**Rys. 4.** Struktury topliwych oksazoli i N-tlenków oksazoli

Jak widać materiały te mają bardzo wysokie parametry detonacyjne oraz doskonałą trwałość termiczną. Mimo tego nie zostały jednak dotychczas podjęte próby ich produkcji w skali przemysłowej, głównie ze względu na wysoki koszt, związany z wieloetapową i złożoną syntezą. W wielu przypadkach ze względu na konieczność stosowania do reakcji utleniania nadtlenku wodoru o stężeniu 60% lub większym, o ile nie zostanie znaleziona alternatywna metoda, istotne powiększenie skali produkcji może okazać się niemożliwe ze względu na ryzyko rozkładu lub wybuchu tego odczynnika.

2.3.6. Związki wielopierścieniowe z łącznikami o dużej swobodzie drgań i rotacji

Zdolność do topnienia w niskiej temperaturze jest częściowo skutkiem obecności w molekułe połączeń o dużej swobodzie drgań i rotacji, których intensywność rośnie ze wzrostem temperatury. Z tego powodu oprócz łączenia elementów rdzenia cząsteczki pojedynczymi wiązaniami C-C, spotyka się także połączenia przez heteroatom, np. jak w przypadku TTNOA przez drugorzędową grupę aminową. Jeszcze większą swobodę drgań może zapewnić połączenie przez krótki mostek alkilowy, oksa-alkilowy bądź aza-alkilowy. Takie rozwiązanie wykorzystali autorzy pracy [59], łącząc motywy dinitropirazolowe wiązaniem eterowym w reakcji z paraformaldehydem. Uzyskane związki: 1,1'-(oksybis(metyleno))bis(3,4-dinitro-1H-pirazol) (OBMBPD-1) i 1,1'-(oksybis(metyleno))bis(3,5-dinitro-1H-pirazol) (OBMBPD-2) topią się odpowiednio w 121 °C i 118 °C i rozkładają w ok. 300 °C. Oba materiały są mało wrażliwe na działanie bodźców mechanicznych, jednak ze względu na temperatury topnienia będące na granicy technologicznej użyteczności, oraz przeciętną gęstość i prognozowane parametry wybuchowe mają niewielką szansę na praktyczne zastosowanie.



Rys. 5. Struktury OBMBPD-1 i OBMBPD-2

2.3.7. Funkcjonalizacja rdzenia cząsteczki krótkimi łańcuchami alkilowymi, opcjonalnie podstawionymi grupami funkcyjnymi

Przyłączenie do elementów budulcowych rdzenia cząsteczki krótkiego łańcucha alkilowego, który posiada dużą swobodę drgań i rotacji, prowadzi do zaburzenia sieci wiązań wodorowych między molekułami związku i w konsekwencji do obniżenia jego temperatury topnienia. Przykładem modyfikacji tego typu jest szereg monoalkilopochodnych nitroguanidyny. Związki te są znane od blisko 100 lat, jednakże zainteresowanie możliwością ich zastosowania jako składnika topliwych kompozycji wybuchowych nastąpiło stosunkowo niedawno. Spośród całego szeregu opisanych pochodnych, kryterium odpowiednio niskiej temperatury topnienia spełniają n-propylnitroguanidyna (PrNQ), n-butylnitroguanidyna (BuNQ) oraz n-amylnitroguanidyna [60]. Jednakże ze względu na bilans tlenowy, największe znaczenie aplikacyjne ma PrNQ.

Alkilonitroguanidyny nie stanowią indywidualnych materiałów wybuchowych, lecz powinny być traktowane jako wysokoenergetyczna osnowa, w której zawieszane są silne krystaliczne materiały wybuchowe [61]. Największą zaletą tych związków jest niski koszt i łatwość ich otrzymania, a także ekstremalnie mała wrażliwość na działanie bodźców mechanicznych. Obecnie opublikowane raporty wskazują, że możliwe jest przeskalowanie syntezy PrNQ nawet do kilku ton w jednej szarży [62]. Prowadzone są także badania nad opracowaniem kompozycji wybuchowych PrNQ z cyklicznymi nitroaminami, np. HMX. Alkilonitroguanidyny zostaną szerzej omówione w rozdziale 3.2.1.

Ponieważ fragmenty alkilowe obniżają bilans tlenowy, często wykorzystuje się także podstawniki alkilowe sfunkcjonalizowane grupami eksplozoforowymi, np. nitrową, azotanową(V) bądź azydkową.

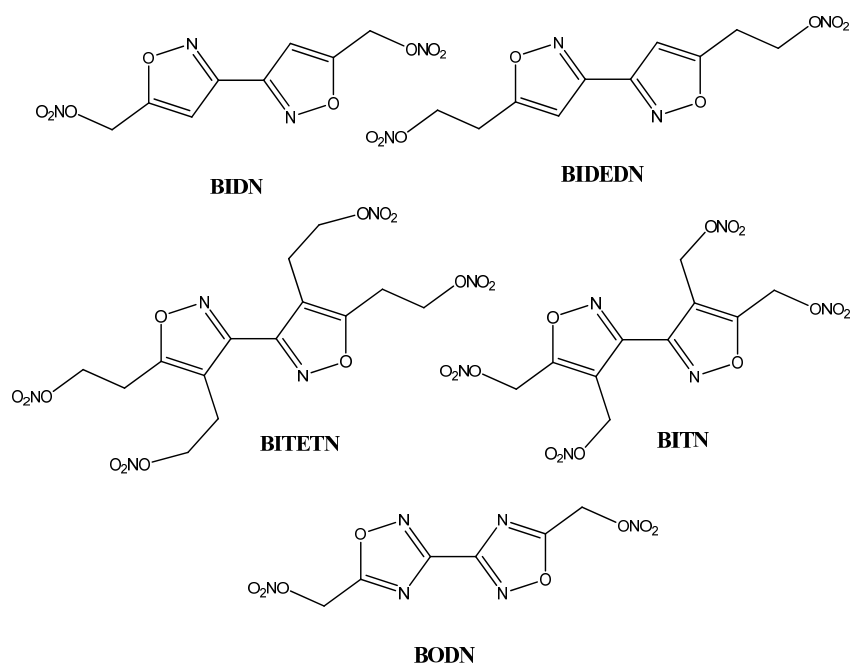
Interesującym substratem do syntezy licznych związków podstawionych grupami nitroksyalkilowymi okazał się być dichlorogliksym. W ostatnich latach zespół badaczy związanych z US Army Research Laboratory opublikował dwie prace [63, 64], w których przedstawiono możliwość uzyskania kilku prekursorów bis-oksazolowych przez kondensację tego związku z odpowiednimi nienasyconymi alkoholami w ramach reakcji cykloaddycji (3+2). W zależności od zastosowanego alkoholu uzyskuje się związek podstawiony dwoma lub czterema grupami metylolowymi lub etylolowymi, który następnie poddaje się nitrowaniu stężonym kwasem azotowym. Uzyskano cztery związki: diazotan 5,5'-bis-metylo-3,3'-bis-izooksazolu (BIDN), tetraazotan 4,4',5,5'-tetrakis-metylo-3,3'-bis-izooksazolu (BITN), diazotan bis-etylo-3,3'-bis-izooksazolu (BIDEDN) i tetraazotan 4,4',5,5'-tetrakis-etylo-3,3'-bis-izooksazolu (BITETN). Choć BIDN, BIDEDN i BITETN są związkami o małej gęstości (1,56-1,59 g/cm³), ich przewidywana prędkość detonacji dorównuje trotylowi (choć ciśnienie detonacji jest nieco niższe). Wykazują także małą wrażliwość na działanie bodźców mechanicznych. Dzięki prostocie syntezy oraz temperaturom topnienia mieszczącym się w optymalnym z technologicznego punktu widzenia zakresie (70-92 °C), związki te wydają się być perspektywicznymi zamiennikami dla obecnie stosowanych TNT i DNAN, choć do ich masowej produkcji konieczne będzie uprzednie wdrożenie przez przemysł wielkoskalowej produkcji dichlorogliksymu.

Z kolei BITN odróżnia się od pozostałych związków dużą gęstością (1,79 g/cm³) i wysokimi parametrami detonacyjnymi, jednakże jego temperatura topnienia (121,9 °C) z technologicznego punktu widzenia ogranicza jego użyteczność. Ponadto związek ten jest równie wrażliwy na bodźce mechaniczne jak pentryt.

Natomiast wychodząc z diaminopochodnej gliksymu, można otrzymać podobne związki z grupy oksadiazoli. W pracy [65] przedstawiono syntezę oraz podstawowe właściwości diazotanu (3,3'-bis-metyleno)bis-1,2,4-oksadiazolu (BODN, znany także jako BOM). Związek ten można otrzymać w czterech etapach wychodząc z gliksalu, w stosunkowo łagodnych warunkach. Autorzy raportują sumaryczną wydajność na poziomie 44%, jednakże wszystkie stosowane odczynniki są tanie i komercyjnie dostępne.

BODN topi się w temperaturze 84,5 °C i zaczyna rozkładać w 183,4 °C. Związek ten zawiera wystarczającą ilość tlenu aby całkowicie utlenić węgiel do tlenku węgla(II), a więc jego skład pierwiastkowy jest znacznie korzystniejszy niż w przypadku trotylu. Ponadto charakteryzuje się wysoką gęstością i obliczonymi parametrami detonacyjnymi (tabela 11). Jego wrażliwość na bodźce mechaniczne jest znacznie niższa niż RDX, ale wyższa od TNT.

W literaturze opisano także wykorzystanie BODN jako składnika eutektycznych mieszanin wybuchowych. W pracy [66] stwierdzono, iż mieszaniny dwuskładnikowe BODN-DNTF o zawartości od 40 do 60% BODN topią się w przedziale 75,5-76 °C. Ponadto mają one bardzo wysoką gęstość, rzędu 1,9 g/cm³. Najwyższe parametry detonacyjne ma mieszanina zawierająca 40% BODN i 60% DNTF ($D = 9080$ m/s, $P_{CJ} = 37,9$ GPa).

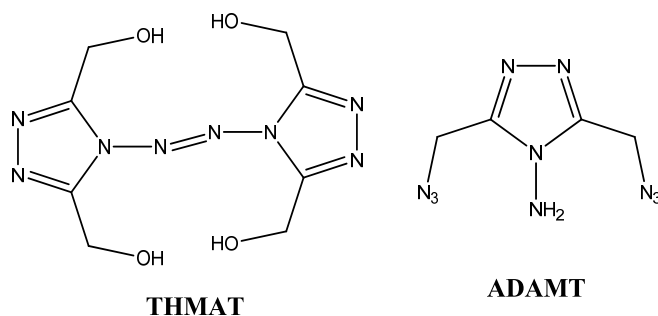


Rys. 6. Topliwe nitro estry o szkielecie bis(oksazolowym)

Tabela 11. Podstawowe parametry topliwych oksazoli i oksadiazoli funkcjonalizowanych łańcuchami nitroksyalkilowymi

Związek	T _i [°C]	T _r [°C]	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	P _{cj} [GPa]
BIDN	92,0	189,2	1,58	7060	19,3
BITN	121,9	193,7	1,79	7830	27,1
BIEDN	76,3	200,5	1,56	6910	17,0
BITETN	69,5	188,2	1,57	7240	19,6
BODN	84,5	183,4	1,83	8180	29,4

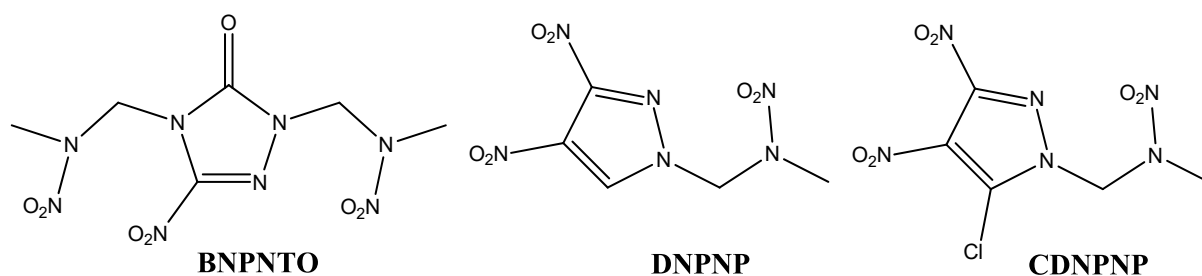
Przykłady topliwych związków podstawionych grupami hydroksyalkilowymi lub azydoalkilowymi przedstawione zostały w pracy [67]. Wychodząc ze wspólnego prekursora: 3,5-di(hydroksymetylo)-4-amino-1,2,4-triazolu, który można otrzymać w prostej reakcji kondensacji kwasu hydroksyoctowego z wodzianem hydrazyny, otrzymano szereg związków zawierających pierścienie 1,2,4-triazolu. Dwa z nich: 4-amino-3,5-di(azydometylo)-1,2,4-triazol (ADAMT) oraz 3,3',5,5'-tetra(hydroksymetylo)-4,4'-azo-1,2,4-triazol (THMAT) spełniają kryteria temperaturowe dla topliwych materiałów wysokoenergetycznych. THMAT jest również rzadkim przykładem topliwego związku zawierającego mostek azowy (rys.7).



Rys. 7. Struktury THMAT i ADAMT

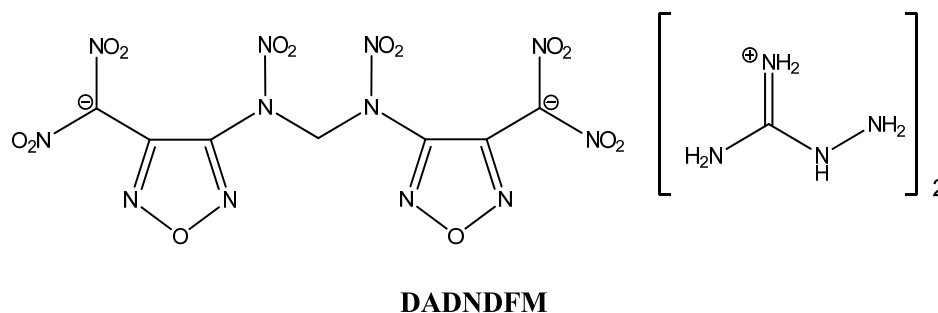
Podstawowe parametry obu związków zestawiono w tabeli 12. ADAMT ma parametry detonacyjne podobne do trotylu, jednakże wysoka wrażliwość na tarcie tego związku (porównywalna z inicjującymi materiałami wybuchowymi, np. tetrazenem) nie pozwala na jego praktyczne zastosowanie do formowania ładunków odlewanych. Natomiast THMAT jest niewrażliwy na uderzenie i tarcie, a ponadto ma większą gęstość niż TNT.

Dość efektywne może być także podstawienie krótkimi grupami nitroazaalkilowymi. Podejście takie zostało zastosowane np. przez zespół niemiecki [68] w celu funkcjonalizacji obecnie znanych materiałów wybuchowych tak, aby nadać im zdolność tworzenia stabilnej fazy ciekłej w użytecznych technologicznie temperaturach. Udało się to w przypadku 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO), a także 3,4-dinitropirazolu i 5-chloro-3,4-dinitropirazolu które same są związkami topliwymi. Uzyskane pochodne: 2,4-bis(2-nitrazaprop-1-yl)-3-nitro-1,2,3-triazol-5-on (BNPNTO), 1-(3,4-dinitropirazol-1-ilo)-2-nitrazapropan (DNPNP) i 1-(5-chloro-3,4-dinitropirazol-1-ilo)-2-nitrazapropan (CDNPNP) mimo dość przeciętnych gęstości (1,66-1,76 g/cm³) wykazują dobre prognozowane parametry wybuchowe. Wrażliwość na uderzenie jest skrajnie niska (we wszystkich przypadkach >40 J), jednak w badaniu na aparacie tarcowym BNPNTO wykazuje wrażliwość na poziomie pomiędzy PETN i RDX. Uzyskane wydajności syntezy, mimo długich czasów reakcji były bardzo niskie (w przypadku DNPNP: 3% po 2 dniach), co może skomplikować dalsze badania nad tymi związkami.



Rys.8. Struktury związków opisanych w pracy [68]

Połączenie centralnych motywów furazanowych poprzez mostek nitrazaalkilowy zostało zastosowane w pracy [69]. Co ciekawe, uzyskany materiał topliwy, oznaczany akronimem DADNDFM (rys. 9.) jest solą organiczną. Związek ten cechuje się bardzo dobrą trwałością termiczną, wysokimi obliczonymi parametrami wybuchowymi oraz małą wrażliwością na uderzenie. Wadami są natomiast dość skomplikowana synteza oraz wrażliwość na tarcie porównywalna z RDX. Podstawowe parametry DADNDFM przedstawiono w tabeli 12.



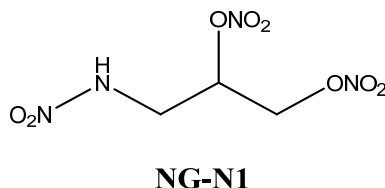
Rys. 9. Struktura DADNDFM

Tabela 12. Zestawienie parametrów związków topliwych sfunkcjonalizowanych fragmentami hydroksymetylowymi, azydometylowymi i nitroazaalkilowymi

Związek	T _t [°C]	T _r [°C]	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	P _{CJ} [GPa]
ADAMT	105	209	1,56	7900	21,8
THMAT	88	214	1,77	8030	23,0
BNPNT0	117	211	1,66	7920	23,7
DNPNP	80	234	1,67	8000	25,9
CDNPNP	82	214	1,76	7780	25,6
DADNDFM	113	282	1,73	8500	30,1

2.3.8. Analogi ciekłych azotanów alkoholi

Interesującym związkiem topliwym, w którym rdzeń cząsteczki stanowi prosty łańcuch alkilowy jest 1-nitroamino-2,3-dinitroksypropan (NG-N1) (rys. 10) [70]. Związek ten, strukturalnie bardzo podobny do nitrogliceryny, stanowi rzadki przykład pierwszorzędowej nitroaminy zdolnej do tworzenia stabilnej fazy ciekłej. NG-N1 topi się w temperaturze 66 °C i rozkłada w 173°C. Dzięki dużej gęstości (1,79 g/cm³) oferuje wysokie parametry detonacyjne (D = 8840 m/s, P_{CJ} = 32,6 GPa). NG-N1 charakteryzuje się znacznie mniejszą wrażliwością na uderzenie niż nitrogliceryna (14 J w porównaniu do ok. 0,2 J), jednakże jego wysoka wrażliwość na tarcie (96 N) stanowi przeszkodę w jego przemysłowym wykorzystaniu.



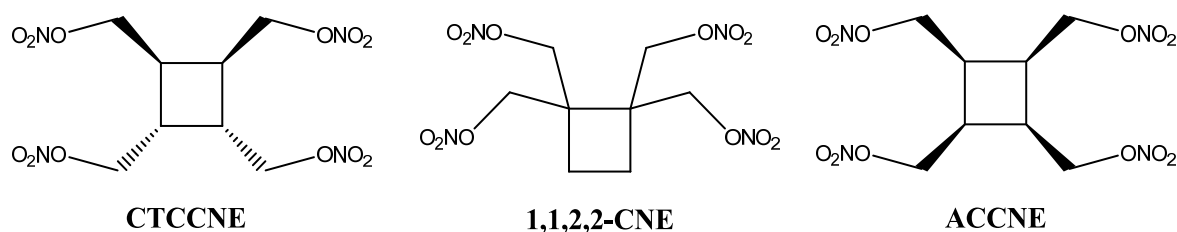
Rys. 10. Struktura NG-N1

2.3.9. Nitroksymetylowe pochodne cyklobutanu

W pracy [71], autorzy uzyskali szereg interesujących materiałów wysokoenergetycznych zawierających w swej strukturze pierścień cyklobutanu. Głównym celem tych badań było porównanie właściwości fizykochemicznych między różnymi izomerami optycznymi danego związku o charakterze energetycznym. Jednakże trzy spośród pięciu uzyskanych pochodnych (CTCCNE, 1,1,2,2-CNE, ACCNE) (rys. 11) mają temperatury topnienia i rozkładu predestynujące je do zastosowania jako topliwe materiały wybuchowe. Ich parametry wybuchowe są nieznacznie wyższe od TNT. We wszystkich przypadkach wrażliwość na tarcie jest porównywalna z TNT, natomiast wrażliwość na uderzenie jest większa.

Mimo iż wszystkie opisane związki otrzymuje się z prostych, komercyjnie dostępnych odczynników, synteza jest wieloetapowa i bardzo skomplikowana. W przypadku 1,1,2,2-CNE, którego temperatura topnienia (85,9 °C) jest najbardziej zbliżona do TNT, etap zamykania pierścienia realizowany jest metodami elektrochemicznymi, w przypadku CTCCNE i ATCNE z kolei jest to metoda fotochemiczna. Ponadto w syntezie wszystkich związków występuje etap redukcji wodorkami (NaBH₄, NaH, SMEAH), a w przypadku ACCNE także redukcji wodorem

na katalizatorze palladowym. Z tego powodu przeskalowanie syntezy tych związków do skali przemysłowej może być poważnie utrudnione.

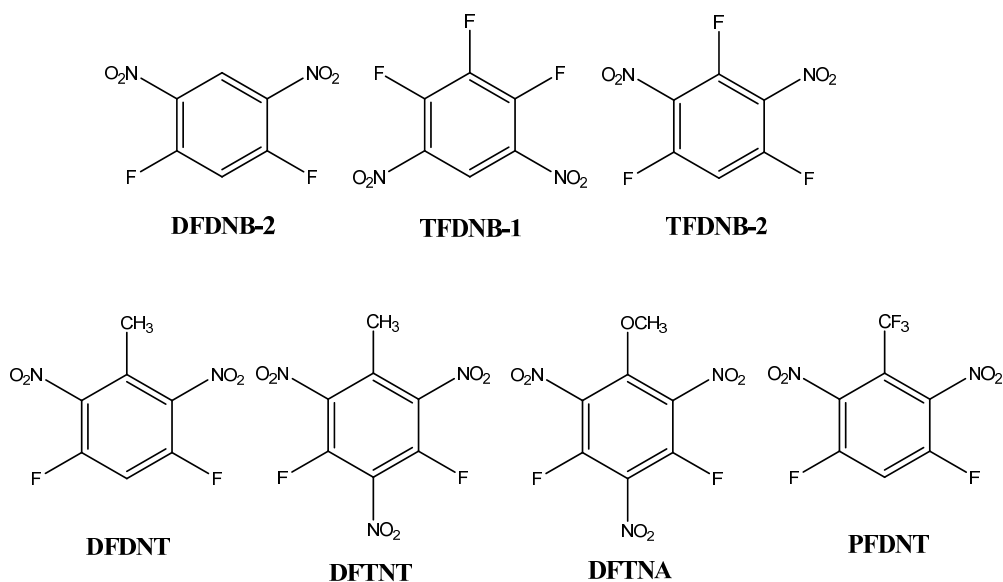


Rys. 11. Struktury topliwych cyklobutanów przedstawionych w pracy [71]

2.3.10. Fluorowane nitrobenzeny

Jednym z proponowanych sposobów modyfikacji temperatury topnienia nitrowych pochodnych benzenu jest ich fluorowanie. Przykładami związków z tej grupy, które spełniają kryteria temperaturowe dla materiałów odlewanych są: 3,5-difluoro-2,4,6-trinitrotoluen (DFDNT), 3,5-difluoro-2,6-dinitrotoluen (DFTNT), $\alpha,\alpha,\alpha,3,5$ -pentafluoro-2,6-dinitrotoluen (PFDNT) [72], 1,5-difluoro-2,4-dinitrobenzen (DFDNB-2), 1,2,3-trifluoro-4,6-dinitrobenzen (TFDNB-1), 1,3,5-trifluoro-2,4-dinitrobenzen (TFDNB-2) [73] oraz 3,5-difluoro-2,4,6-trinitroanizol (DFTNA) [74].

Związki te mają większą gęstość niż ich niefluorowane analogi, ponadto według ich odkrywców cechują się mniejszą wrażliwością na bodźce mechaniczne. Jednakże ze względu na bardzo wysoki koszt otrzymywania związków fluoroaromatycznych, podobną do wyjściowych nitroarenów szkodliwość środowiskową, jak również bardzo duży udział masowy fluoru (nawet do 35%) generującego silnie toksyczne produkty wybuchu, pochodne te prawdopodobnie nie znajdą praktycznego zastosowania.



Rys. 12. Fluorowane topliwe pochodne nitrobenzenów

2.3.11. Funkcjonalizacja grupami fluorodinitroalkilową i metyldinitroalkilową

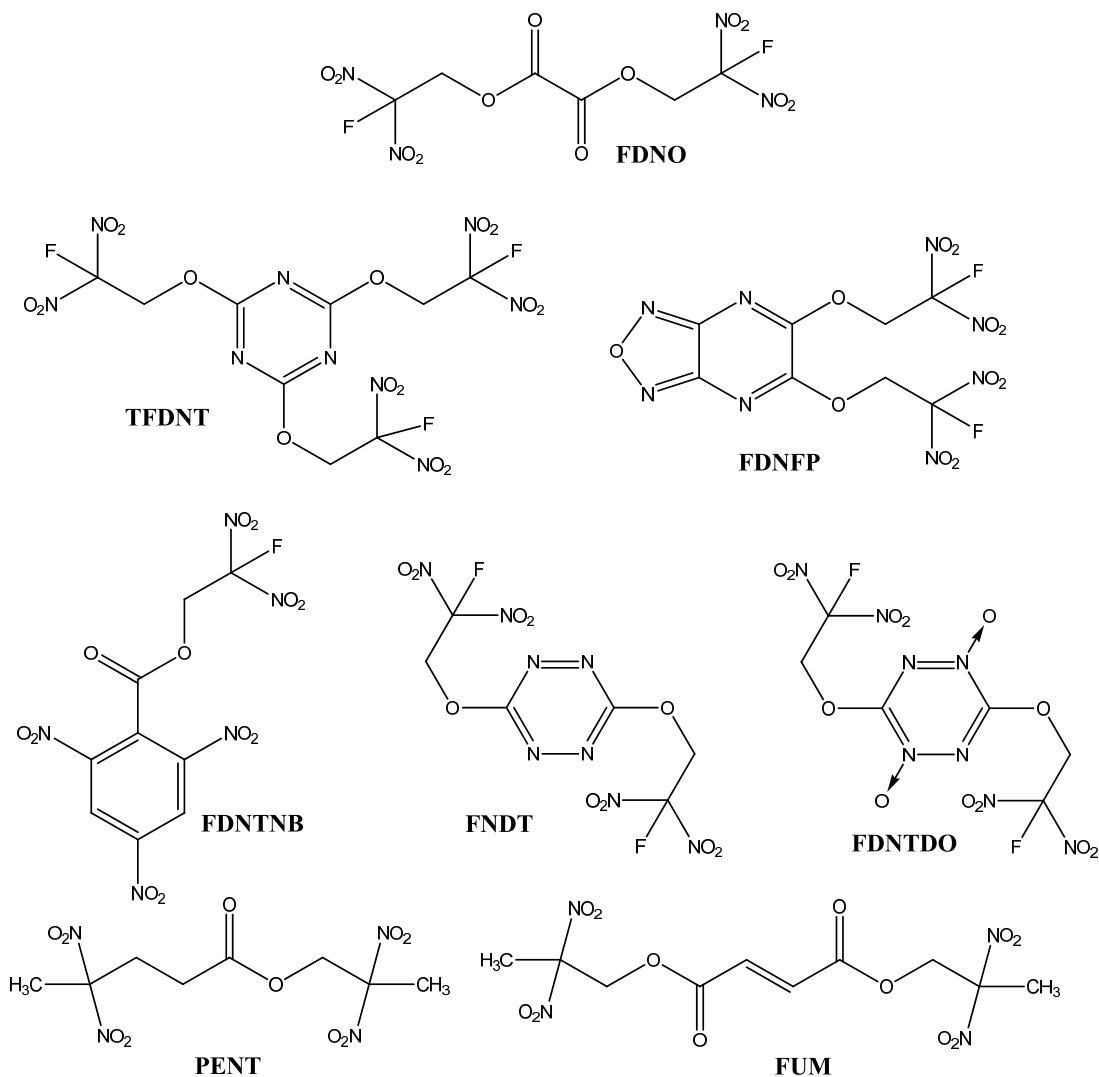
Jednym z podstawników energetycznych, które próbowano zastosować w celu obniżenia temperatury topnienia jest grupa trinitroetylowa. Jako element strukturalny o dużych rozmiarach przestrzennych jak i znacznej swobodzie drgań i rotacji utrudnia ona tworzenie uporządkowanej sieci krystalicznej stabilizującej związek w fazie stałej. Niestety wszystkie związki z grupą trinitrometylową ulegają rozkładowi w temperaturze 140-150 °C, przez co trudno jest uzyskać związek z tym podstawnikiem, który spełniałby kryteria bezpieczeństwa stawiane topliwym materiałom wybuchowym. Wobec powyższego, obecnie duże zainteresowanie budzą związki podstawione analogami ugrupowania trinitroetylowego: grupą 2-fluoro-2,2-dinitroetylową lub 2,2-dinitropropylową. Podstawniki te nie mają tak korzystnego bilansu tlenowego, lecz w większości przypadków są trwałe do temperatury co najmniej 200 °C. Zazwyczaj preferowanym odczynnikiem do wprowadzania tych grup są (podobnie jak w przypadku grupy 2,2,2-trinitrowej) korespondujące alkohole: 2-fluoro-2,2-dinitroetanol i 2,2-dinitropropanol.

Do opisanych w literaturze związków podstawionych grupami fluorodinitroetylowymi, które spełniają wstępne kryteria stawiane topliwym materiałom wybuchowym można zaliczyć: 2,4,6-tris(2-fluoro-2,2-dinitroetoksy)-1,3,5-triazynę (TFDNT) [75], 5,6-di(2-fluoro-2,2-dinitroetoksy)furazano[3,4-b]pirazynę (FDNFP) [76], szczawian bis(2-fluoro-2,2-dinitroetylu) (FDNO), 2,4,6-trinitrobenzoesan 2-fluoro-2,2-dinitroetylu (FDNTNB) [77], 3,6-bis(2-fluoro-2,2-dinitroetoksy)-1,2,4,5-tetrazynę (FDNT), 1,4-di(N-tlenek) 3,6-bis(2-fluoro-2,2-dinitroetoksy)-1,2,4,5-tetrazyny (FDNTDO) [78]. Natomiast jako przykłady związków podstawionych ugrupowaniem 2,2-dinitropropylowym można wymienić estry: fumaran bis(2,2-dinitropropylu) (FUM), 4,4-dinitropentanian 2,2-dinitropropylu (PENT) [79]. Ich podstawowe właściwości zestawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Podstawowe właściwości estrów i eterów 2-fluoro-2,2-dinitroetanolu

Związek	T _i [°C]	T _r [°C]	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	P _{cj} [GPa]
TFDNT	76	230	1,93	7850	25,5
FDNFP	99	247	1,83	8510	32,4
FDNTNB	94,7	202,6	1,82	8190	29,8
FDNO	85	207,7	1,90	8450	36,6
FDNT	78	209	1,89	8400	33,2
FDNTDO	116	204	1,96	8800	40,6

Jak widać pochodne fluorodinitroetylowe charakteryzują się wysokimi gęstościami, co przekłada się na dość wysokie prognozowane parametry wybuchowe. Pewien problem w ich syntezie w skali przemysłowej może stanowić niebezpieczeństwo związane z wielkoskalową produkcją 2-fluoro-2,2-dinitroetanolu, aczkolwiek związek ten jest już obecnie wytwarzany w dość dużej skali eksperymentalnej [80]. Istotną kwestią pozostaje także wpływ związków fluoru będących produktami detonacji na środowisko.

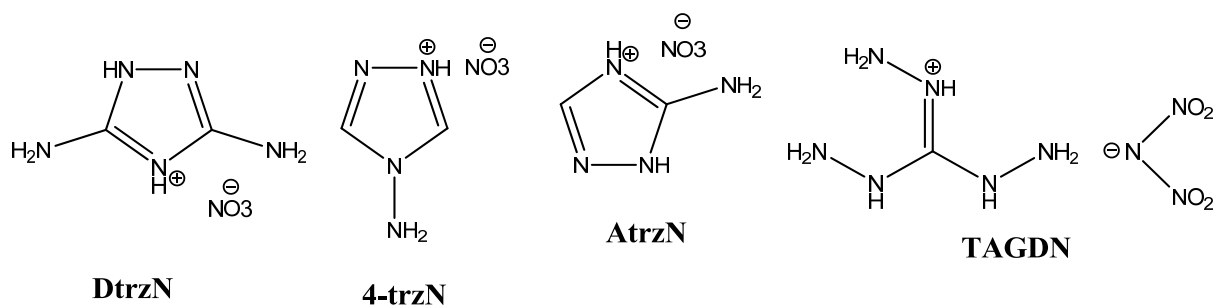


Rys. 13. Topliwe estry 2-fluoro-2,2-dinitroetanolu i 2,2-dinitropropanolu

2.3.12. Sole organiczne znacznie różniące się rozmiarami kationu i anionu

Szeroko znanym faktem jest, iż związki jonowe, w których kation i anion znacznie różnią się rozmiarami topią się w niskich temperaturach, ponieważ charakteryzują się małą wartością energii sieci krystalicznej. W dziedzinie materiałów wysokoenergetycznych podejście takie jest kojarzone przede wszystkim z niskotemperaturowymi cieczami jonowymi, które są proponowane jako przyszłościowe ciekłe paliwa rakietowe i materiały pędne. Jeżeli jednak temperatura topnienia soli mieści się w przedziale 80-120 °C, związek taki z powodzeniem można również stosować do elaboracji pocisków metodą zalewania.

Znane są wysokoenergetyczne związki o charakterze jonowym, w których fragmentem większym przestrzennie jest anion - np. w opisanym wcześniej DADNDFM - jak i kation. W tym drugim przypadku są to zazwyczaj azotany, lub rzadziej dinitramidy wysokoazotowych, heterocyklicznych kationów, np. azotan 3-amino-1,2,4-triazolu (AtrZn), azotan(V) 3,5-diamino-1,2,4-triazolu (DtrZn), azotan 4-amino-1,2,4-triazolu (4-trzN) [81] lub dinitramid triaminoguanidyny (TAGDN) (Rys. 14) [82].



Rys. 14. Przykłady topliwych soli wysokoenergetycznych

Jak wspomniano w rozdziale 2.1.5., materiały wysokoenergetyczne o budowie jonowej bardzo często nie są stosowane jako indywidualne materiały wybuchowe, lecz w roli składników eutektycznej osnowy w kompozycjach wybuchowych, przede wszystkim z azotanem(V) amonu.

Aplikacja topliwych materiałów wysokoenergetycznych o budowie jonowej stwarza również dodatkowe wymagania. Szczególnie ważne jest dokładne zbadanie kompatybilności chemicznej z innymi składnikami kompozycji oraz materiałem skorupy, w celu wykluczenia możliwości powstania wrażliwych na bodźce mechaniczne soli na drodze reakcji metatezy. Ponadto jeżeli dany związek ma charakter higroskopijny, po elaboracji konieczne jest dokładne zabezpieczenie gotowego pocisku przed oddziaływaniem środowiska.

2.3.13. Podsumowanie

Wysokoenergetyczne i topiące się w akceptowalnych z technologicznego i użytkowego punktu widzenia związki wybuchowe uzyskano dotychczas poprzez:

- Tworzenie małych cząsteczek z pięcioczłonowymi pierścieniami heterocyklicznymi (szczególnie pirazoli i imidazoli) podstawionych wielokrotnie grupami nitrowymi i metylowymi.
- Wykorzystywanie jako rdzenia cząsteczki stabilnych pierścieni heterocyklicznych, w szczególności pierścieni: furazanowych, furoksanowych, oksazolowych, oksadiazolowych, pirazolowych, imidazolowych i triazolowych. Zazwyczaj unika się związków policyklicznych ze skondensowanymi pierścieniami (ang. *fused rings*).
- Unikanie fragmentów „usztyniających” cząsteczkę. Jako łączniki między rdzeniami heterocyklicznymi występują wiązania pojedyncze lub przez grupę aminową, eterową, wiązanie estrowe. Unika się wprowadzania np. wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, azowych i azoksowych.
- Unikanie funkcjonalizacji prowadzącej do utworzenia sieci silnych wiązań wodorowych (czyli np. większej ilości podstawień grupą nitrową i pierwszorzędową aminową w jednej cząsteczce).
- Funkcjonalizację pierścieni z rdzeni cząsteczek krótkimi fragmentami alkilowymi lub aza-alkilowymi bez „usztynień” w postaci wiązań podwójnych. Również stosowane są podstawienia fragmentami metylowymi lub etylowymi zakończonymi grupami hydroksylową, azydkową lub nitroksową.
- Wprowadzanie obszernej przestrzennej grup trinitroalkilowych, metyldinitroalkilowych, fluorodinitroalkilowych
- Wprowadzanie atomów fluoru (lub rzadziej chloru), szczególnie w postaci grupy fluorodinitroetoksylowej, ale także np. trifluorometylowej czy wprost podstawienie pierścienia fluorem.
- Tworzenie soli o dużej asymetrii rozmiarów kationu i anionu (często opartych na kationach heterocyklicznych), jak również sporządzanie mieszanin eutektycznych tych soli.
- Podejmowane są także próby znalezienia mieszanin eutektycznych kowalencyjnych związków topliwych o zróżnicowanej budowie.

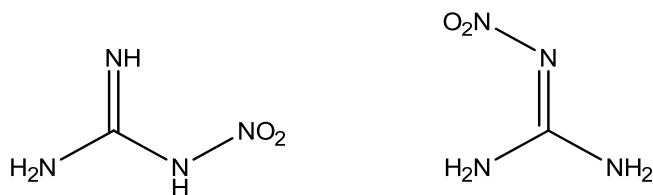
Wszystkie te podejścia nie wykluczają się wzajemnie, a czasem wręcz działają synergicznie. Rozpatrując nowe materiały opisane w literaturze częstokroć można zauważyć w ich budowie kilka spośród wyszczególnionych powyżej elementów strukturalnych.

3. Nitroguanidyna jako materiał wybuchowy i substrat w syntezie nowych związków wybuchowych

Jak zauważono w rozdziale 2.3.7., jednymi z topliwych materiałów wysokoenergetycznych nowej generacji, które z ekonomicznego punktu widzenia mają szansę być z powodzeniem zastosowane w przemyśle są monoalkilowe pochodne nitroguanidyny. Również sama nitroguanidyna jest niezwykle interesującym materiałem wybuchowym, który ze względu na ekstremalną małowrażliwość jest coraz częściej proponowany jako składnik nowych kompozycji wybuchowych (w tym topliwych). W niniejszym rozdziale przedstawiono najistotniejsze właściwości nitroguanidyny, a także omówiono chemizm układu nitroguanidynowego i zaprezentowano najciekawsze pochodne tego związku.

3.1. Otrzymywanie nitroguanidyny

Nitroguanidyna (NQ / NGu) została otrzymana po raz pierwszy przez Jousselfina w 1877 r. Opracował on dwie metody syntezy tego związku, polegające na traktowaniu azotanu guanidyny odpowiednio bezwodnym kwasem azotowym lub stężonym kwasem siarkowym, a następnie wytrąceniu produktu przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do wody. Przez długi czas nitroguanidynie przypisywano niepoprawną strukturę nitroaminy, jednakże na podstawie pomiarów momentu dipolowego oraz widm absorpcji w podczerwieni ostatecznie udowodniono, że właściwa jest forma nitroiminowa (rys. 15) [83].



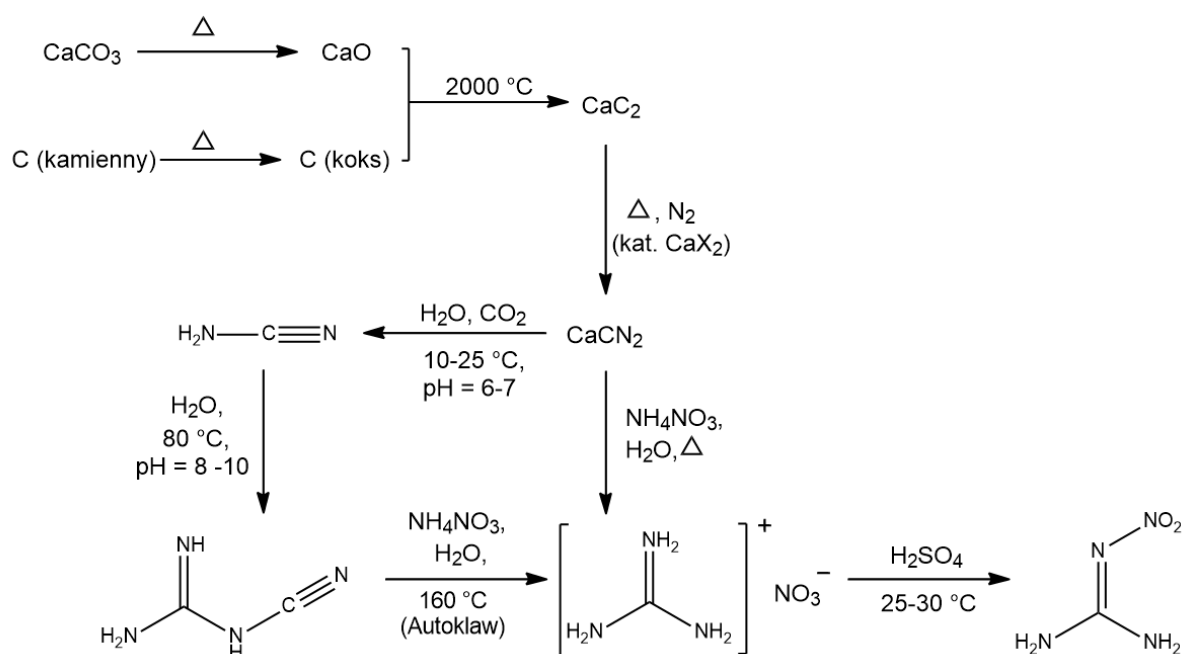
Rys. 15. Nitroaminowa i nitroiminowa struktura nitroguanidyny

Ze względu na ograniczoną dostępność soli guanidyny, historycznie pierwszą masowo stosowaną metodą otrzymywania nitroguanidyny było nitrowanie tiocyjanianu guanidyny. Związek ten uzyskiwano w reakcji dysproporcjonowania tiocyjanianu amonu, który był produktem ubocznym w procesie oczyszczania gazu koksowniczego metodą amoniakalną. Tiocyjanian guanidyny był przekształcany działaniem kwasu azotowego(V) w azotan(V) guanidyny bezpośrednio w środowisku reakcji. Jednakże podczas prób zastosowania nitroguanidyny przygotowanej tą metodą jako składnika prochów trójbazowych, okazało się, iż zawiera ona śladowe ilości związków siarki, które wchodziły w reakcję z nitrocelulozą obniżając trwałość powstałych prochów [84].

Z tego powodu już na początku XX wieku opracowano metody przygotowania azotanu(V) guanidyny z prostych surowców w szeregu wielkoskalowych procesów przemysłowych (Rys.16). Substraty wyjściowe stanowią koks oraz wapno palone (tlenek wapnia), uzyskiwane w wyniku prażenia skał wapiennych. Surowce te są spiekane ze sobą w piecach elektrycznych w temperaturze przekraczającej 2000 °C, w wyniku czego uzyskiwany jest węgiel wapnia (karbid). Związek ten jest następnie ogrzewany do temperatury 1000 °C w obecności azotu, w wyniku czego dochodzi do egzotermicznej, samopodtrzymującej się reakcji wiązania azotu z utworzeniem cyjanamidu wapnia (proces Franka-Caro). Temperatura

inicjacji procesu może zostać obniżona przez wprowadzenie katalizatorów – chlorku lub fluorku wapnia (proces Polzeniusza-Kraussa). Powstały substrat może być bezpośrednio przetworzony w azotan(V) guanidyny w wyniku ogrzewania go z azotanem(V) amonu. Ze względów bezpieczeństwa, proces ten (nazywany BAF – *British Aqueous Fusion*) prowadzi się w obecności wody. Jednakże ze względu na niekorzystny bilans materiałowy (większa część azotanu(V) amonu jest w tej reakcji przetwarzana w produkt uboczny - azotan(V) wapnia), obecnie odchodzi się od tej metody. Zamiast tego jony wapniowe wiąże się w postaci węglanu, przepuszczając dwutlenek węgla przez wodną zawiesinę cyjanamidu wapnia. Powstały wolny cyjanamid w postaci wodnego roztworu, który alkalizuje się do pH 8 - 10, po ogrzaniu ulega dimeryzacji do dicyjanamidu, który następnie jest poddawany reakcji z wodnym roztworem azotanu(V) amonu [83].

Ostateczny etap transformacji azotanu(V) guanidyny w nitroguanidynę najczęściej przeprowadza się wprowadzając go porcjami do stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 25-30 °C. W tych warunkach z anionu azotanowego powstaje kation nitroniowy, który następnie reaguje z kationem guanidynowym. Powstały produkt występuje w środowisku reakcji w postaci rozpuszczonego siarczanu(VI) nitroguanidyny, a po zakończeniu reakcji jest wytrącany przez rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej wodą. Wydajność procesu zależy od czystości użytego azotanu(V) guanidyny, lecz w optymalnych warunkach może nawet przekraczać 98% [83].



Rys.16. Schemat technologii przemysłowej produkcji nitroguanidyny

3.2. Właściwości nitroguanidyny

Nitroguanidyna ma postać białego ciała stałego, które występuje w dwóch odmianach krystalicznych: α , mającej kształt igieł i rzadziej występującej β , tworzącej cienkie, wydłużone płytki. Obie odmiany mają podobne właściwości fizykochemiczne, w tym gęstość, wynoszącą 1,72 g/cm³, oraz temperaturę topnienia (246 °C, z rozkładem). Odmiana β odróżnia się natomiast lepszą rozpuszczalnością w wodzie [15]. Odmiany te nie przechodzą jedna w drugą

podczas rekrytalizacji z wody, natomiast po rozpuszczeniu odmiany β w stężonym kwasie siarkowym(VI) i wytrąceniu przez wylanie na wodę, powstaje wyłącznie odmiana α [15].

Rozpuszczalność nitroguanidyny w eterze dietylowym, octanie etylu, etanolu, acetonie i metanolu jest bardzo mała. NQ praktycznie nie rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, disiarczku węgla, tetrachlorometanie i toluenie. Dobrze rozpuszcza się natomiast nawet w temperaturze pokojowej w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych (DMF, NMP, DMSO), a na gorąco także w glikolu etylenowym i mieszaninie 1:1 wody z gliceryną [83]. NQ ma właściwości amfoteryczne. W stężonych kwasach tworzy nietrwałe sole, które po rozcieńczeniu roztworu rozkładają się z odtworzeniem nitroguanidyny [15]. Może także zostać zdeprotonowana przez silne zasady, takie jak metanolan sodu lub amidek potasu [86]. Utworzone sole metali alkalicznych można wyizolować w postaci krystalicznej, lecz ulegają one hydrolizie w środowisku wodnym. Ponadto w reakcjach wodnych roztworów nitroguanidyny z azotanami srebra lub rtęci powstają odpowiednie sole tych metali [15]. Nitroguanidyna podczas długotrwałego ogrzewania w roztworach wodnych zarówno o odczynie kwaśnym jak i zasadowym rozkłada się. Można ją zredukować do aminoguanidyny za pomocą pyłu cynkowego w środowisku kwasu octowego [15].

NQ jest bardzo mało wrażliwa na bodźce mechaniczne. Pod tym względem może być porównana do 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenu (TATB), który uznawany jest za modelowy małowrażliwy materiał wybuchowy [83]. Według Urbańskiego [15] wrażliwość nitroguanidyny na uderzenie przekracza 100 J. Niektóre źródła [83] twierdzą, że do rozkładu nie dochodzi nawet po uderzeniu obciążnika o masie 30 kg spadającego swobodnie z wysokości 4 m, co odpowiada energii ok. 1200 J. Wrażliwość na tarcie także przekracza zakres pomiarowy standardowego aparatu tarcowego Petersa ($>353\text{N}$).

Zawarte w literaturze informacje na temat parametrów detonacyjnych nitroguanidyny znacząco różnią się w zależności od źródła. Przykładowo Koch [85] na podstawie modeli półempirycznych oraz obliczeń termochemicznych przewiduje, iż przy gęstości $1,7\text{ g/cm}^3$ prasowane ładunki nitroguanidyny mogą detonować z prędkością 8200-8400 m/s i ciśnieniem detonacji rzędu 24,5 GPa. Z kolei Urbański [15] podaje, iż w rurze stalowej o średnicy wewnętrznej 27 mm, nitroguanidyna detonuje z maksymalną prędkością, 6775 m/s, przy gęstości ok. $1,2\text{ g/cm}^3$. Zaobserwował on także spadek prędkości detonacji przy dalszym zwiększaniu gęstości, co jest zachowaniem charakterystycznym dla materiałów wybuchowych trudnych do pobudzenia.

Temperatura wybuchu zmierzona metodami optycznymi w ładunku o gęstości $1,649\text{ g/cm}^3$ wynosi 2562 K [87]. Ciepło wybuchu wynosi 3049 kJ/mol, a objętość gazowych produktów wybuchu jest równa $1075\text{ dm}^3/\text{kg}$. Zdolność nitroguanidyny do wykonania pracy w bloku ołowianym (próba Trauzla) wynosi 290-300 cm^3 , kruszność w próbie Hessa – 16,5 mm [2].

3.3. Zastosowania nitroguanidyny

Potencjalne zastosowania nitroguanidyny zależą od morfologii jej kryształów, ponieważ duża asymetria wymiarów cząstek zmniejsza gęstość usypową oraz utrudnia uzyskanie homogenicznej i wytrzymałej mechanicznie kompozycji. Kluczowe jest więc przeprowadzenie nitroguanidyny w użyteczną postać, ponieważ NQ uzyskiwana na drodze klasycznej rekrytalizacji z wody tworzy bardzo długie kryształy (średnica nawet 10-20 krotnie

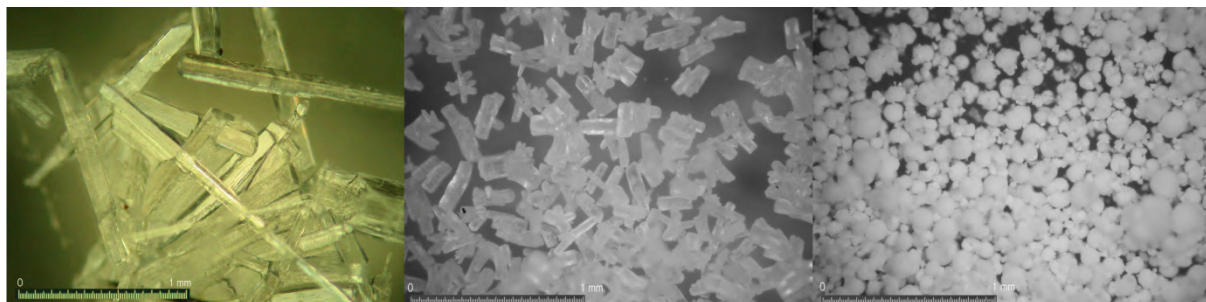
mniejsza niż długość – rys. 17), które nie nadają się do zastosowań w kompozycjach. Historycznie, pierwszym sposobem rozwiązania tego problemu było uzyskiwanie NQ w postaci proszku o bardzo małych cząstkach na drodze rozpylenia gorących jej roztworów: na zimną metalową powierzchnię, lub grawitacyjnie w specjalnych wieżach z przeciwwąadowym przepływem chłodnego powietrza [15]. W ten sposób uzyskuje się cząstki o wymiarach submikronowych, nazywane w anglojęzycznej literaturze klasą *ultrafine* (UF). Znajdują one zastosowanie głównie w prochach strzelniczych, jako dodatek obniżający temperaturę gazów prochowych, co pozwala na zmniejszenie błysku wystrzału i ograniczenie erozji luf [83]. W okresie międzywojennym tego rodzaju prochy trójbazowe opracowano m. in. w Wielkiej Brytanii („Cordite N” – 55% NQ, 19% NC, 18,5-18,7% NG, 7,3-7,5% stabilizatorów i innych dodatków) i Niemczech („Gudol Pulver” – 43% NC, 30% NQ, 20% DNDG, 7% stabilizatorów i innych dodatków) [88, 89].

Kryształki o długości kilkunastu-kilkuset mikrometrów o niskiej gęstości nasypowej, rzędu $0,3 \text{ g/cm}^3$ (klasa LBD, ang. *Low Bulk Density*), można otrzymać przez odparowanie gorących wodnych roztworów NQ w wysokiej próżni, lub gwałtowne ich schłodzenie przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu. Chociaż tak otrzymane kryształki nie mają ostrych krawędzi i naroży, to ze względu na duży stosunek długości do średnicy nie nadają się do zastosowania w kompozycjach wybuchowych, gdyż nie są w stanie optymalnie wypełnić dostępnej przestrzeni. Ponadto ze względu na dużą powierzchnię właściwą nie mogą być stosowane w kompozycjach odlewanych, ponieważ nadmiernie zwiększają ich lepkość. LBD-NQ może być w ograniczonym stopniu zastosowana jako składnik prochów strzelniczych, lub substrat do otrzymywania pozostałych form krystalicznych.

Procesy otrzymywania nitroguanidyny o mniejszym stopniu asymetrii kryształów (długość rzędu 2-3 średnic kryształki) opracowano w czasie II Wojny Światowej w Niemczech, jednak wyniki tych prac opatentowano dopiero po zakończeniu wojny. W tym celu stosowano krystalizację z wodnych roztworów wzbogaconych o surfaktanty takie jak poli(alkohol winylowy), hydroksymetyloceluloza lub metylceluloza. Innymi metodami są wylewanie gorących roztworów wodnych do przeciwozpuszczalnika organicznego (np. metanolu), bądź rekrytalizacja z rozpuszczalników organicznych (np. glikolu etylenowego) przy intensywnym mieszaniu. Uzyskane kryształki mają kształt graniastosłupów (rys. 17) lub pogrubionych trapezoidalnych płytek a ich gęstość usypowa wynosi $0,9-1,0 \text{ g/cm}^3$. W tej formie możliwe jest wykorzystanie ich jako dodatku w paliwach raketowych, a także niektórych kompozycjach wybuchowych [83].

Natomiast nitroguanidynę sferoidalną (klasy SHBD, ang. *Spherical High Bulk Density* – rys. 17), o najwyższej gęstości usypowej (ok. $1,15 \text{ g/cm}^3$) i małym rozrzucie wielkości cząstek uzyskuje się na drodze rekrytalizacji z polarnych rozpuszczalników aprotycznych, takich jak NMP czy DMF. Roztwory krystalizacyjne przesyca się poprzez chłodzenie z kontrolowaną szybkością lub wprowadzenie przeciwozpuszczalnika, np. acetonu[90]. Czasem stosuje się także niewielki dodatek soli promujących powstawanie zarodków krystalizacji, np. azotanu(V) niklu [83]. Podczas prowadzenia procesu bardzo ważna jest ścisła kontrola temperatury oraz intensywne mieszanie. Opracowanie powtarzalnych procesów rekrytalizacji nitroguanidyny do postaci sferoidalnej jest osiągnięciem stosunkowo nowym, budzi ona jednak duże zainteresowanie jako składnik kompozycji wybuchowych o obniżonej wrażliwości.

Do najważniejszych kompozycji wybuchowych nitroguanidyny należą topliwe nigitole (mieszanki z udziałem TNT i opcjonalnie proszków Al, zawierające do 60% NQ). Pierwotnie opracowane i stosowane przez Niemców w trakcie II Wojny Światowej do elaboracji pocisków przeciwpancernych, lecz obecnie są rozważane jako potencjalne małowrażliwe kompozycje wybuchowe. NQ jest także składnikiem amerykańskich małowrażliwych kompozycji wybuchowych IMX-101 (rozdział 2.1.4. w niniejszej pracy) oraz jej aluminizowanej wersji ALIMX-101 [85].



Rys. 17. Nitroguanidyna w postaci igieł, graniastosłupów i cząstek sferoidalnych, na podstawie [90]

Nitroguanidyna tworzy także mieszaniny eutektyczne z azotanem amonu i azotanem guanidyny [15]. Jedna z nich pod nazwą Albit (rozdział 2.1.5. / tabela 7) ze względu na akceptowalną temperaturę topnienia (ok. 113 °C) znalazła ograniczone zastosowanie we Włoszech w okresie przed II Wojną Światową.

Nitroguanidyna może być również zastosowana jako materiał wybuchowy w postaci sypkiej. W trakcie I Wojny Światowej Niemcy stosowali mieszaninę nitroguanidyny z azotanem amonu i parafiną do elaboracji pocisków mózdzierzowych [91]. Ponadto jest stosowana jako składnik niektórych kompozycji pirotechnicznych generujących gazy, np. w poduszkach powietrznych [85].

3.4. Nitroguanidyna i jej pochodne jako substraty w syntezie innych związków wybuchowych

Wykorzystanie guanidyny i jej aminowych pochodnych jako kationu w materiałach wysokoenergetycznych o charakterze jonowym jest powszechną praktyką [92-94]. W literaturze można znaleźć liczne przykłady związków tego typu [95-100]. Kationy guanidynowe, mono-, di- i triaminoguanidynowe podwyższają standardową entalpię tworzenia związku, zwiększają ilość gazowych produktów rozkładu oraz cechują się niską toksycznością [92, 93]. Synteza tego typu związków jest zazwyczaj prosta, i sprowadza się do reakcji podwójnej wymiany między solami guanidyniowymi (dostępnymi komercyjnie) i solą zawierającą anion o charakterze energetycznym. Wadą związków wybuchowych zawierających kationy guanidynowe i aminoguanidynowe jest przede wszystkim pogorszenie bilansu tlenowego będące skutkiem wprowadzenia dodatkowych atomów węgla i wodoru. Ponadto ze względu na ograniczone możliwości dalszej funkcjonalizacji, utrudnione jest ich wykorzystanie do bardziej specjalistycznych zastosowań, takich jak synteza cieczy jonowych [94].

Natomiast nitroguanidyna poza roztworami w silnych kwasach nie występuje jako kation. Jednakże może stanowić ona stabilny motyw centralny do syntezy nowych pochodnych

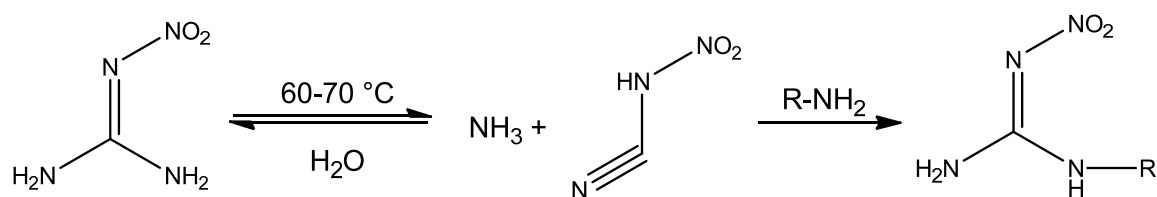
poprzez przyłączenie różnego rodzaju podstawników, wpływających na właściwości docelowego związku. Dzięki temu teoretycznie możliwe jest uzyskanie materiałów wysokoenergetycznych, które zachowując zalety nitroguanidyny byłyby pozbawione jego wad, takich jak niedogodna forma krystaliczna, ujemna entalpia tworzenia, czy też wysoka temperatura topnienia uniemożliwiająca formowanie ładunków metodą odlewania. Takie podejście czasem nazywane jest z angielskiego *tailoring*, czyli „szycie (właściwości związku) na miarę”.

Wskutek obecności silnie elektronoakceptorowego ugrupowania nitroiminowego, funkcjonalizacja nitroguanidyny jest możliwa poprzez wymianę grup aminowych, substytucję atomów wodoru tych grup, albo też przez przyłączenie małowrażliwego związku do azotu grupy/grup aminowych. Oczywiście rozwiązanie to wymaga opracowania odpowiedniej strategii syntezy docelowego związku, ale obecność ugrupowania nitroguanidynowego w jego strukturze ma wiele zalet. Zawiera ono bowiem grupy będące zarówno dobrymi donorami jak i akceptorami protonu, a to umożliwia tworzenie rozległych sieci trwałych wiązań wodorowych i w konsekwencji przyczynia się do obniżenia wrażliwości na wszystkie rodzaje bodźców inicjujących. Ma też korzystny bilans tlenowy oraz zawiera dużo azotu, co z kolei sprzyja wysokim parametrom detonacyjnym.

W tym rozdziale podjęto próbę przedstawienia aktualnego stanu wiedzy dotyczącej metod syntezy, składu chemicznego i struktury oraz właściwości wybuchowych pochodnych nitroguanidyny. Szczególną uwagę poświęcono związkom, które znalazły już zastosowania praktyczne oraz tym o unikalnych właściwościach (wysokoenergetycznych, małowrażliwych), a także nadającym się do dalszej funkcjonalizacji grupami eksplozoforowymi. W celu usystematyzowania przeglądu, tytułowe związki podzielono na grupy, których wyróżnikiem jest sposób ich syntezy. Opis otrzymywania i charakterystykę tych związków pod względem właściwości wybuchowych i potencjalnych możliwości wykorzystania jako MW przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

3.4.1. Reakcje nitroguanidyny z aminami alifatycznymi

W 1926 i 1927 r. Davis opublikował dwie prace [60, 101], w których po raz pierwszy opisał reakcję nitroguanidyny z aminami alifatycznymi w środowisku wodnym. Otrzymał jedenaście różnych N-alkilo-N'-nitroguanidyn, a także zaproponował mechanizm tej reakcji (rys. 18). Według niego w wyniku ogrzania do temperatury 60-70 °C nitroguanidyna ulega odwracalnemu rozpadowi do nitrocyjanamidu, z wydzieleniem cząsteczki amoniaku. Jeżeli do środowiska reakcji wprowadzona zostanie amina alifatyczna, to reaguje ona z nitrocyjanamidem, tworząc alkilopodstawioną nitroguanidynę. Reakcja ta jest nieodwracalna, co powoduje szybkie przesunięcie równowagi w stronę produktu końcowego. Jednakże ta hipoteza została wysunięta wyłącznie na podstawie pośrednich obserwacji reaktywności nitroguanidyny w środowisku wodnym oraz kwasu siarkowego(VI). Obecnie, ze względu na brak dowodów spektroskopowych na występowanie w roztworze wodnym nitrocyjanamidu, mechanizm ten poddawany jest w wątpliwość, a za bardziej prawdopodobną uznaje się substytucję SN2.



Rys. 18. Schemat syntezy alkilnitroguanidyn metodą transaminacji wg mechanizmu zaproponowanego przez Davisa

Davis zauważył także, że reakcja ta łatwo zachodzi w przypadku pierwszorzędowych amin alifatycznych, trudniej w przypadku amin drugorzędowych, natomiast w ogóle nie zachodzi z aminami aromatycznymi. Chociaż celem powyższych prac nie były badania nad nowymi związkami wysokoenergetycznymi, ich rezultaty były szczególnie ciekawe ze względu na temperatury topnienia uzyskanych pochodnych. Przyłączenie łańcucha alkilowego do cząsteczki nitroguanidyny wprowadza zawadę steryczną, częściowo zaburzając oddziaływania między atomami biorącymi udział w tworzeniu wiązań wodorowych. Prowadzi to do obniżenia energii sieci krystalicznej, i w konsekwencji do obniżenia temperatury topnienia. Ponadto nasycone łańcuchy alkilowe zwiększają tendencję do drgań molekuly pod wpływem wzrostu temperatury, co dodatkowo sprzyja tworzeniu stabilnej fazy ciekłej [102].

W praktyce obecność nierozgałęzionego łańcucha węglowego o długości 3-5 atomów węgla obniża temperaturę topnienia związku poniżej 100 °C, bez znacznego obniżenia temperatury rozkładu względem czystej nitroguanidyny. Najniższy zakres temperatur topnienia odnotowano dla łańcucha n-butyłowego (84-85 °C), jednak n-propylo-nitroguanidyna ($T_t = 98$ °C) ma lepszy bilans tlenowy i wyższe parametry detonacyjne.

Ze względu na fakt, iż materiał ten otrzymuje się z nitroguanidyny w jednoetapowej reakcji zachodzącej w środowisku wodnym, jest on szczególnie perspektywiczny z punktu widzenia ekonomiki produkcji oraz ograniczania jej wpływu na środowisko. Ponadto PrNQ cechuje się bardzo niską prężnością par. Szacuje się, że nawet w stanie stopionym (temperatura 100 °C) jest ona o kilka rzędów wielkości niższa od TNT i DNAN, a nawet nieco niższa niż RDX [103]. Właściwość ta jest niezwykle ważna z punktu widzenia ochrony zdrowia pracowników zakładów produkcyjnych stale narażonych na kontakt z materiałami wybuchowymi.

W USA przeprowadzono już z powodzeniem próby powiększenia skali syntezy oraz rekrytalizacji do rozmiarów przemysłowych. W ich wyniku wyprodukowano sumarycznie ponad 2 tony czystej N-propylo-N'-nitroguanidyny (PrNQ) do dalszych badań. Nie zaobserwowano także problemów ze skalowalnością reakcji [62].

PrNQ jest obecnie rozważana jako składnik topliwych kompozycji wybuchowych, które mogłyby stanowić zamiennik Kompozycji B. Intensywne prace w tym zakresie są prowadzone przede wszystkim w USA, w laboratoriach badawczych US Army Research Laboratory (ARL) oraz US Army Research, Development and Engineering Center (ARDEC). Pełne wyniki tych badań pozostają utajnione, jednak z upublicznionych raportów [29, 104] wynika, iż uzyskano kompozycję HMX/PrNQ/Al/wosk, której prędkość i ciśnienie detonacji są zbliżone do obecnie wykorzystywanych PBXN-109 i Kompozycji B (tabela 14).

Tabela 14. Porównanie parametrów kompozycji zawierających PrNQ

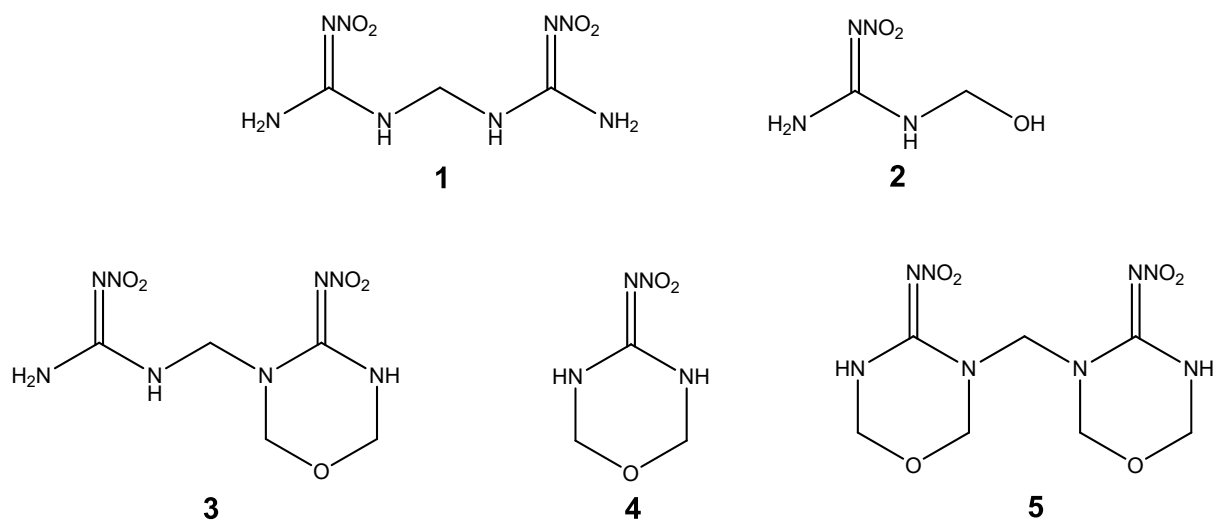
	Kompozycja			
	PAX-PrNQ	DGX-6	Komp. B	PBXN-109
D [m/s]	7760	7280	7900	7600
P _{CJ} [GPa]	~25	23,3	29,7	23,7
IS ^a [cm]	>100	>100	33,9	80,3
FS [N]	>360	282	300	>360
ESD [J]	0,063	0,250	0,250	0,250

(a): Metoda ERL [105]

3.4.2. Reakcje nitroguanidyny z formaldehydem

Reakcje NQ z formaldehydem generują szereg pochodnych, których struktura zależy głównie od stosunku molowego substratów i pH środowiska (częściowo także temperatury i czasu prowadzenia reakcji) [106, 107].

Synteza w rozcieńczonym kwasie solnym przy stosunku NQ/CH₂O 2:1 jako główny produkt generuje bis(nitroguanidyno) metan (1). W roztworze o pH bliskim obojętnemu i równomolowym stosunku reagentów możliwe jest uzyskanie pochodnej hydroksymetylowej (2). Natomiast przy nadmiarze formaldehydu i po zakwaszeniu środowiska stężonym kwasem solnym następuje zamykanie pierścienia, i uzyskiwane są pochodne 1-oksa-3,5-diazacykloheksanu (3, 4, 5) (rys. 19).

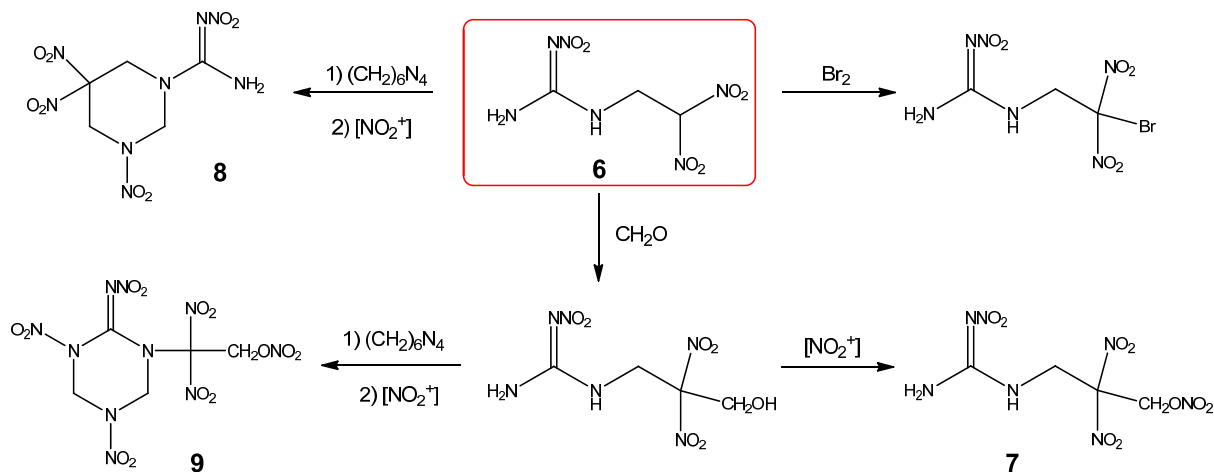
**Rys. 19.** Związki uzyskiwane w reakcji NQ z formaldehydem

Związki (3), (4) i (5), zawierające drugorzędowe atomy azotu w pierścieniu, mogą być znitrowane mieszaniną kwasu azotowego(V) i bezwodnika octowego do odpowiednich nitroamin. Autorzy nie podają jednak informacji na temat właściwości energetycznych oraz trwałości tych pochodnych.

Jako reagenty do dalszych syntez, szczególnie interesującymi pochodnymi są bis(nitroguanidyno) metan (1) oraz hydroksymetylonitroguanidyna (HMNQ) (2).

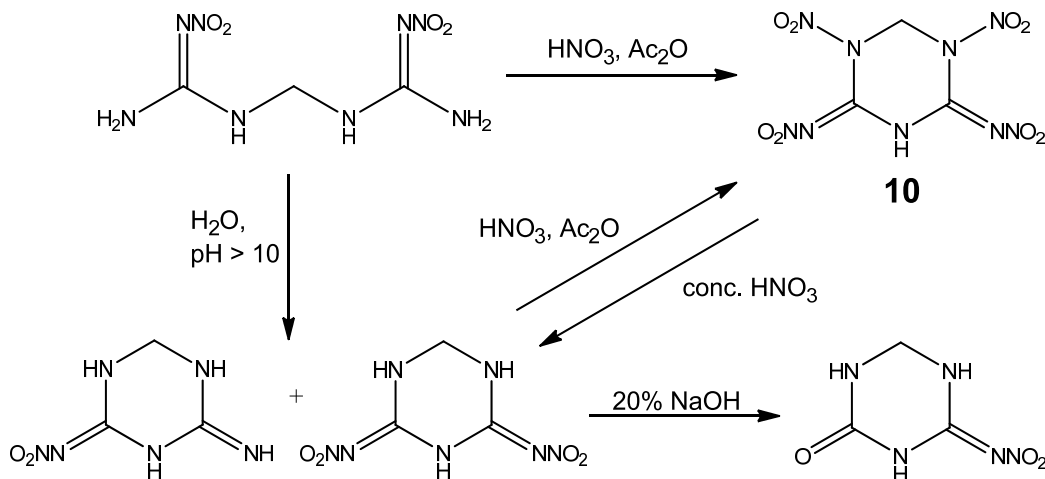
Przykładowo, HMNQ wchodzi w reakcję kondensacji z nitroformem, której produktem jest (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidyna (TNENQ) [108]. Związek ten jest interesującym materiałem wybuchowym, przede wszystkim ze względu na zrównoważony bilans tlenowy (-2,99%).

W wyniku reakcji z jodkiem potasu możliwe jest usunięcie jednej z grup nitrowych i uzyskanie soli potasowej (2,2-dinitroetylo)nitroguanidyny, która po zakwaszeniu może być wykorzystana jako substrat (6) do syntezy dalszych pochodnych (rys. 20) [109].



Rys. 20. Reakcje (2,2-dinitroetylo)nitroguanidyny

Z kolei bis(nitroguanidyno)metan (1) jest substratem do syntezy szeregu pochodnych 1,3,5-triazacykloheksanu podstawionych ugrupowaniem nitroiminowym (rys. 21) [106].



Rys. 21. Pochodne bis(nitroguanidyno)metanu

Związek najwyżej znitrowany (1,5-dinitro-2,4-dinitroimino-1,3,5-triazacykloheksan, 10) charakteryzuje się nieznacznie dodatnim bilansem tlenowym (+2,73%) i wysokimi parametrami detonacyjnymi ($D = 9250 \text{ m/s}$ dla $\rho = 1,88 \text{ g/cm}^3$, 96% TMD). Niestety jest on nietrwały chemicznie oraz termicznie (rozkład w $114 \text{ }^\circ\text{C}$), przez co nie może być wykorzystany jako indywidualny materiał wybuchowy.

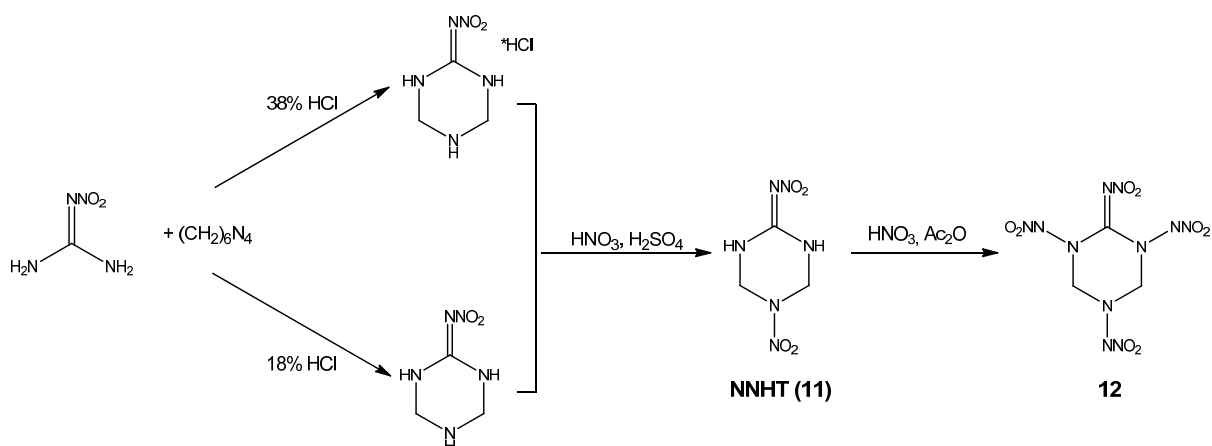
Tabela 15. Podstawowe właściwości związków uzyskanych na bazie kondensacji nitroguanidyny z formaldehydem

	Związek						
	1	-	6	7	8	9	10
Akronim	BNGM	TNENQ	DNENQ	-	-	-	-
Wzór sum.	$C_3H_8N_8O_4$	$C_3H_5N_7O_8$	$C_3H_6N_6O_6$	$C_4H_7N_7O_9$	$C_5H_8N_8O_8$	$C_5H_8N_8O_{11}$	$C_3H_3N_9O_4$
M [g/mol]	220,15	267,11	222,12	297,14	308,17	356,16	293,11
B _T [%]	-43,61	-2,99	-21,61	-13,46	-31,15	-13,48	+2,73
%N	50,9	36,7	37,8	33,0	36,4	31,5	43,0
T _{top} [°C]	b/d	165-167 (rozkł.)	96	94-95	174	154	114 (rozkł.)

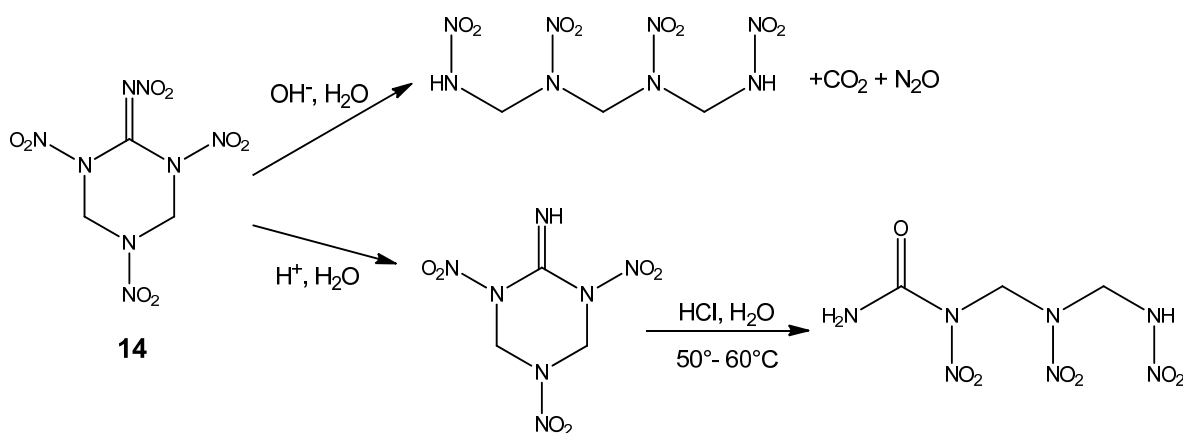
3.4.3. Reakcje nitroguanidyny z urotropiną (HMTA)

Nitroguanidyna wchodzi w reakcję z heksametylenotetraaminą w środowisku kwasu solnego. Rezultat tej reakcji zależy od stężenia kwasu – gdy jest on rozcieńczony (do 18%) uzyskuje się 2-nitroiminoheksahydro-1,3,5-triazynę, natomiast w stężonym kwasie uzyskuje się monochlorowodorek tego związku [107]. Związki te można znitrować, używając najpierw mieszaniny HNO_3/H_2SO_4 (w pozycji 5), a następnie HNO_3/Ac_2O , uzyskując 1,3,5-trinitro-2-nitroiminoheksahydro-1,3,5-triazynę (12) (rys. 22). Związek ten ma zerowy bilans tlenowy i mógłby być interesującym indywidualnym materiałem wybuchowym, niestety jest niestabilny powyżej temperatury 50 °C. Ulega także hydrolizie, zarówno w obecności silnych kwasów jak i zasad, co skutkuje otwieraniem pierścienia i tworzeniem alkilonitroamin (rys. 23) [106].

Natomiast 5-nitro-2-nitroiminoheksahydro-1,3,5-triazyna (NNHT, 11) była intensywnie badana i została opatentowana jako perspektywiczny związek wysokoenergetyczny, mogący znaleźć zastosowanie jako małowrażliwy materiał wybuchowy, dodatek do prochów strzelniczych i paliw raketowych, lub jako składnik kompozycji gazogeneratorowych w poduszkach powietrznych [110-113]. Podczas tych badań, zaproponowana została alternatywna ścieżka syntezy: nitroguanidynę poddaje się reakcji kondensacji z formaldehydem i tert-butyloaminą, w wyniku której powstaje 2-nitroimino-4-tertbutyloheksahydro-1,3,5-triazyna (NBHT). Związek ten poddaje się następnie nitrowaniu kwasem azotowym(V) w obecności katalitycznych ilości chlorku amonu [112, 114]. Metoda ta jest znacznie bezpieczniejsza podczas prowadzenia procesu w powiększonej skali, ponieważ nie występuje w niej tak silny efekt egzotermiczny, jak w przypadku bezpośredniego nitrowania chlorowodoru [112]. Wybrane parametry energetyczne i fizyczne NNHT przedstawiono w tabeli 17.



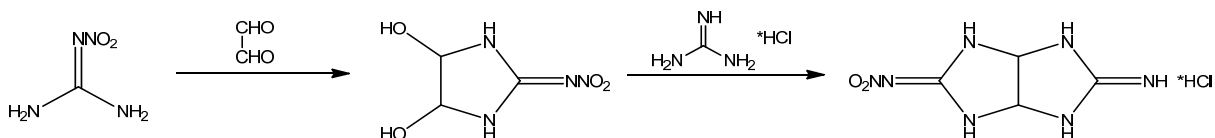
Rys. 22. Reakcje nitroguanidyny z urotropiną



Rys. 23. Hydroliza 1,3,5-trinitro-2-nitroiminoheksahydro-1,3,5-triazyny (14)

3.4.4. Reakcje nitroguanidyny z gliksalem

Nitroguanidyna wchodzi w reakcję z gliksalem przy pH ok. 8, co skutkuje zamknięciem pięcioczłonowego pierścienia. Powstający 3,4-dihydroksy-1-nitroimino-2,5-diazacyklopentan może być następnie poddany reakcji z chlorowodorkiem guanidyny w celu uzyskania chlorowodoru 2-imino-5-nitroiminooktahydroimidazo[4,5-d]imidazolu (INI-Cl) (rys. 24) [115]. Kation INI^+ jest proponowany jako składnik wysokoenergetycznych soli organicznych, które cechują się dodatnimi entalpiami tworzenia oraz dużą zawartością azotu w cząsteczce. W pracy [116] przedstawiono wyniki badań nad 9 solami tego typu, zarówno z prostymi anionami (np. azotanowym(V), dinitroaminowym), jak i anionami heterocyklicznymi opartymi na szkielecie tetrazolu lub furazanu. We wszystkich przypadkach, pomimo silnie ujemnego bilansu tlenowego, związki dorównywały lub przewyższały trotyl pod względem parametrów detonacyjnych, a najlepsze z nich miały parametry zbliżone do RDX (tabela 16).



Rys. 24. Schemat syntezy INI-Cl

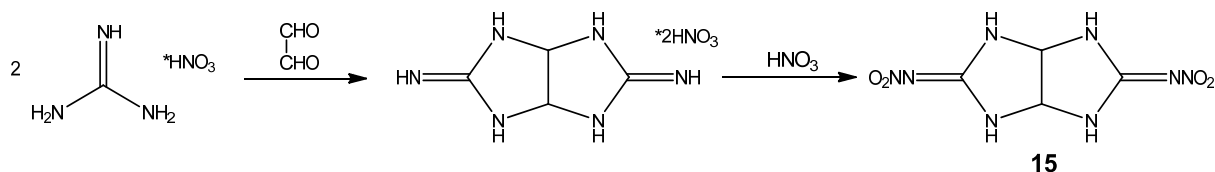
Tabela 16. Zestawienie parametrów wybranych soli z kationem INI^+ przedstawionych w [116]

	Anion			
	$\text{N}(\text{NO}_2)^-$	$\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$	NIT^- ^(a)	BTA^{2-} ^(b)
Wzór sum.	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_4$	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_8$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_{13}\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_4$
M [g/mol]	292,17	336,18	315,21	508,38
T_r [°C]	193	104	224	282
ρ [g/cm ³]	1,84	1,77	1,74	1,67
%N	47,9	41,7	57,8	60,6
B_T [%]	-32,9	-28,6	-53,3	-75,5
ΔH_f (soli)	+174,5	+64,9	+352,9	+1127,1
D [m/s]	8916	8409	8619	8177
P_{CJ} [GPa]	34,4	29,9	28,3	24,1
I_{sp} [s]	240	244	209	217

^a (5-Nitroimino)tetrazolan;

^b Bistetrazolan;

Z kolei w pracy [117] przedstawiono syntezę symetrycznego 3,7-bis-(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyklo[3.3.0]oktanu (15). Polega ona na kondensacji nadmiaru azotanu guanidyny z gliksalem w środowisku zasadowym, w wyniku czego powstaje diazotan 3,7-bis-imino-2,4,6,8-tetraazabicyklo[3.3.0]oktanu, który następnie nitruje się 100% kwasem azotowym(V) (rys. 25). Mimo znacznie gorszego bilansu tlenowego, obliczone parametry detonacyjne związku (15) są nieco wyższe od parametrów RDX. Prawdopodobnie jest to związane z dużą gęstością 3,7-bis-(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyklo[3.3.0]oktanu. Autorzy zaproponowali także reakcje pozwalające na podstawienie tego związku na grupach aminowych w pozycjach 2 i 6 grupami aminowymi i acylowymi.



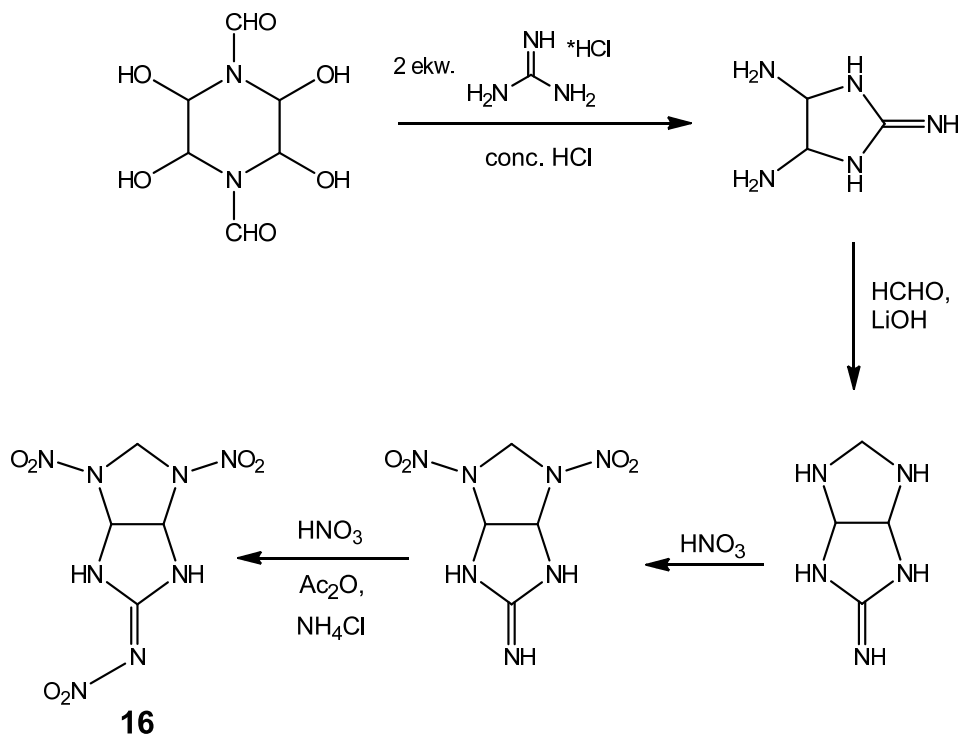
Rys. 25. Synteza 3,7-bis-(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyklo[3.3.0]oktanu

W pracy [118] przedstawione zostały także obliczenia molekularne w celu określenia możliwości dalszego nitrowania związku (15). Autorzy przewidują, że kolejne grupy nitrowe powinny przyłączać się w pozycjach 1 i 4. Hipotetyczna pochodna tetranitrowa wg obliczeń powinna wykazywać znakomite parametry wybuchowe ($\rho = 1,91 \text{ g/cm}^3$, $D = 9,2 \text{ km/s}$, $P_{CJ} = 44 \text{ GPa}$), jednakże w praktyce nie została ona dotychczas zsyntezowana.

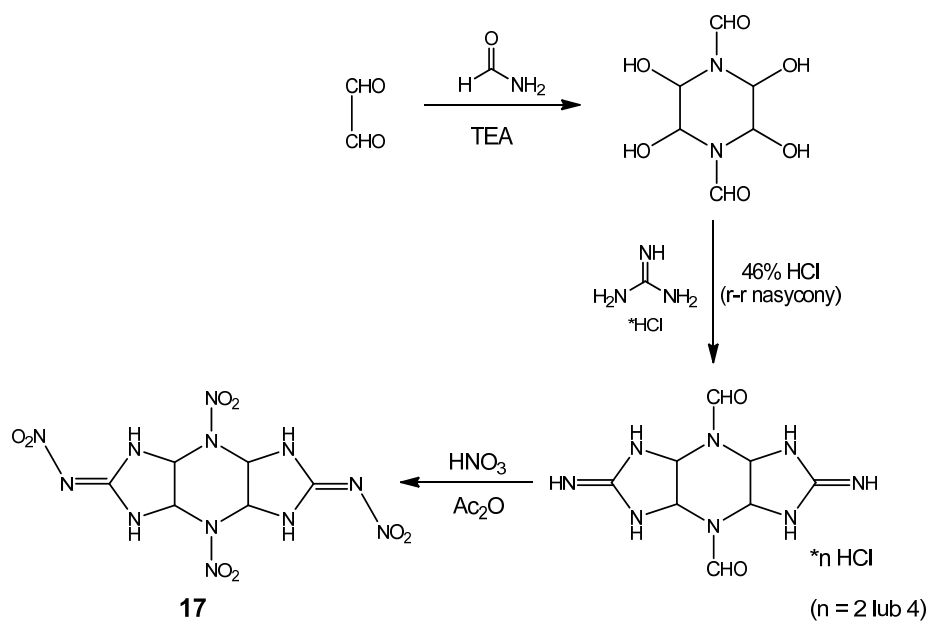
Heterocykliczne pochodne nitroguanidyny mogą zostać także uzyskane z 2,3,5,6-tetrahydrospiperazyno-1,4-dikarboksyaldehydu (THDFP), który otrzymuje się w wyniku kondensacji gliksalu z formamidem w obecności katalizatora zasadowego. THDFP ulega kondensacji z chlorowodorkiem guanidyny w środowisku kwasu solnego, a rezultat tej reakcji zależy od stężenia kwasu oraz stosunku molowego reagentów [119]. Gdy stosunek THDFP do

Gu*HCl wynosi 1:2, a stężenie kwasu solnego ~35%, otrzymuje się 4,5-diamino-2-imidazoloimidazol. Związek ten poddaje się następnie kondensacji z formaldehydem w środowisku zasadowym, a uzyskany dwupierścieniowy produkt pośredni stopniowo nitruje się do 1,3-dinitro-5-(nitroimino)oktahydroimidazo[4,5-d]imidazolu (16) (rys.26).

Natomiast gdy THDFP poddano kondensacji z chlorowodorkiem guanidyny w stosunku 1:5 w nasyconym roztworze HCl, jako główny produkt otrzymano trójpierścieniową 2,6-diiminododekahydroimidazo[4,5-b:4',5'-e]pirazynę (17) (rys.27).



Rys. 26. Schemat syntezy 1,3-dinitro-5-(nitroimino)oktahydroimidazo[4,5-d]imidazolu (16)



Rys. 27. Schemat syntezy 4,8-dinitro-2,6-bis(nitroimino)dodekahydroimidazo[4,5-b:4',5'-e]pirazyny (17)

Wyniki podstawowych badań nad związkami 15-17 (a także wcześniej opisaną NNHT) zawiera praca [110]. Autorzy przedstawili podstawowe parametry fizykochemiczne tych pochodnych, zbadali stabilność termiczną i hydrolytyczną, wyznaczyli wrażliwość na bodźce mechaniczne i obliczyli parametry detonacyjne z użyciem metody Kamleta. Stwierdzili oni, że związki 15-17 wykazują gęstość 1,83-1,87 g/cm³, a więc nieco wyższą od RDX (1,81 g/cm³). Dzięki temu ich parametry wybuchowe są zbliżone do heksogenu, mimo gorszego bilansu tlenowego. Wszystkie związki cechują się także doskonałą stabilnością termiczną oraz hydrolytyczną, a także – za wyjątkiem wysoce wrażliwego trójpierścieniowego związku (17) – niewrażliwością na bodźce tarciove w standardowym zakresie badania. Zestawienie parametrów związków 15-17 przedstawiono w tabeli 17.

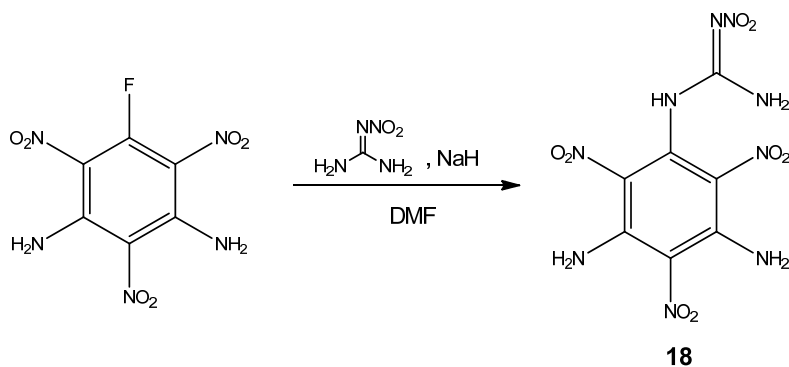
Tabela 17. Zestawienie właściwości cyklicznych nitroamin i nitroimin będących pochodnymi NQ

	Związek					
	NNHT (11)	15	16	17	RDX	NQ
Wzór sum.	C ₃ H ₆ N ₆ O ₄	C ₄ H ₆ N ₈ O ₄	C ₄ H ₆ N ₈ O ₆	C ₆ H ₈ N ₁₂ O ₈	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	CH ₄ N ₄ O ₂
M [g/mol]	190,12	230,14	262,14	376,20	222,12	104,07
B _T [%]	-42,1	-48,7	-30,5	-34,0	-21,6	-30,7
%N	44,2	48,7	42,7	44,7	37,8	53,8
T _r [°C]	207	326	207	299	205	254
ΔH _f ^o [kJ/mol]	+68,2	+221,7	+215,1	+407,5	+61,5	-92,5
ρ [g/cm ³]	1,75	1,87	1,85	1,83	1,80	1,77
D [m/s]	8280	8890	n/a	n/a	8754	8344
P _{Cl} [GPa]	28,6	35,8	33,8	32,3	34,7	27,0
IS [J]	b/d	10	b/d	b/d	7,4	>50
FS [N]	>360	>360	>360	24	108	>360

3.4.5. Reakcje soli alkalicznych nitroguanidyny

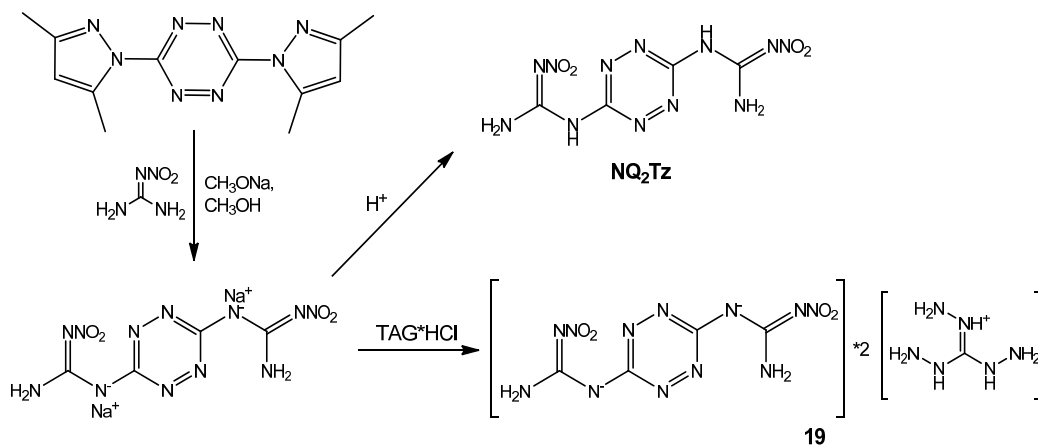
Jak wspomniano w rozdziale 3.1., nitroguanidyna w obecności silnych zasad, takich jak amidki, wodoroki lub alkoholany metali alkalicznych ulega deprotonowaniu i tworzy odpowiednie sole, które można wyizolować ze środowiska reakcji [86]. Sole te są względnie odporne termicznie (np. sól potasowa topi się w temperaturze ok. 155 °C), jednak pod wpływem wilgoci rozkładają się z powrotem do nitroguanidyny.

Sole nitroguanidyny z metalami alkalicznymi zachowują się jak mocne nukleofile, dzięki czemu możliwe jest ich zastosowanie w reakcjach substytucji nukleofilowej. Przykładowo, Chaykovski i Adolph [120] opisali reakcję soli sodowej NQ z 5-fluoro-1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzenem (F-DATB), w której z wydajnością 52,2% uzyskano 5-(nitroguanidyno)-1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzen (18) (rys 28).



Rys. 28. Schemat syntezy 5-(nitroguanidyno)-1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzenu

Z kolei w publikacji [121] opisano reakcje soli sodowej nitroguanidyny z 3,6-bis-(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)-1,2,4,5-tetrazyną (DMPT). Podobnie jak w przypadku F-DATB, autorzy nie wydzielali soli sodowej NQ, lecz zastosowali technikę *one-pot*, deprotonując nitroguanidynę za pomocą wodoru sodu lub metanolanu sodu tuż przed dodaniem DMPT. Produkt uzyskiwano w postaci soli disodowej, która może być przekształcona w 3,6-bis-(nitroguanidyno)-1,2,4,5-tetrazynę (NQ₂Tz) przez zakwaszenie kwasem solnym, lub też może być wykorzystana do syntez innych wysokoenergetycznych związków w reakcji podwójnej wymiany (rys. 29). Sól sodowa jest także proponowana jako źródło ligandów do uzyskiwania energetycznych związków typu metal-organic framework (MOF) [122].



Rys. 29. Synteza NQ₂Tz oraz NQ₂Tz*2TAG (19)

W kolejnej pracy [123] opisano wyniki szczegółowych badań nad charakterystykami energetycznymi 3,6-bis-(nitroguanidyno)-1,2,4,5-tetrazyny oraz jej soli triaminoguanidynowej. Szczególnie interesujące okazały się wyniki badań charakterystyk procesu spalania. Oba związki wykazują bardzo słabą zależność prędkości spalania od ciśnienia, a wg. autorów NQ₂Tz ma najniższą wartość wykładnika w zależności prędkości spalania od ciśnienia spośród wszystkich znanych jednoskładnikowych paliw raketowych, co predysponuje je do zastosowań w napędach raketowych i gazogeneratorach. Właściwości pochodnych nitroguanidyny opisanych w tym punkcie zestawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Właściwości pochodnych nitroguanidyny uzyskanych w reakcjach substytucji nukleofilowej

	Związek		
	18	NQ2Tz	NQ2Tz*2TAG (19)
Wzór sum.	C ₇ H ₇ N ₉ O ₈	C ₄ H ₆ N ₁₂ O ₄	C ₆ H ₂₂ N ₂₄ O ₄
M [g/mol]	345,19	286,17	494,40
%N	36,5	58,7	68,0
B _T [%]	-44,0	-39,1	-61,5
T _t [°C]	184	228 (dec)	166 (dec)
ρ [g/cm ³]	1,65	1,76	1,61
D [m/s]	b/d	7840	7620
P _{CJ} [GPa]	b/d	26,0	21,9
I _{sp} [s]	b/d	219	236,5
IS [cm]	46,6	65	114
FS [N]	b/d	>353	>353
ESD [J]	b/d	>0,36	>0,36

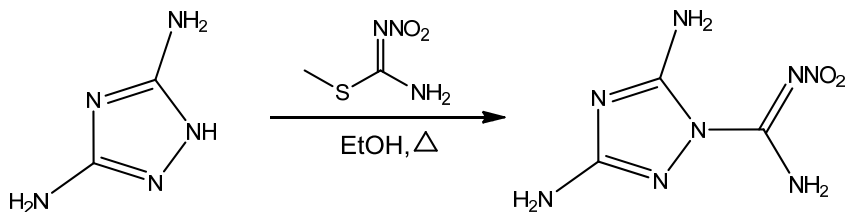
3.4.6. Reakcje nitroguanylacji

Jedną z najstarszych znanych metod syntezy podstawionych guanidyn jest reakcja amin z tzw. odczynnikami guanylującymi, czyli związkami zawierającymi połączenie ugrupowania karboksyliminoamidowego z dobrą grupą odchodzącą. Po raz pierwszy to podejście zostało opisane w 1881 r. przez Bernharda Rathke [124], i tego powodu jest czasem nazywane syntezą guanidyn Rathkego. Historycznie pierwszymi odczynnikami guanylującymi były sole alkiloizotiomoczników. Z czasem opisano szereg alternatywnych substancji, w tym takich, w których grupa aminowa lub iminowa były zabezpieczone w celu ograniczenia reakcji następczych. Jednym z zaproponowanych sposobów zabezpieczenia grupy iminowej było jej przekształcenie w grupę nitroiminową. Grupa nitrowa zwykle była usuwana po kondensacji za pomocą reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru [125, 126].

Odczynniki tego typu okazały się również przydatne w syntezie energetycznych pochodnych nitroguanidyny. Obecnie znanych jest co najmniej kilka odczynników nitroguanylujących, jako najpopularniejsze można wymienić S-metylo-N-nitroizotiomocznik [127], N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidynę (MNNQ) [128], oraz 3,5-dimetylo-N-nitro-1-H-pirazolo-1-karboksylimidoamid (DMNPC) [129].

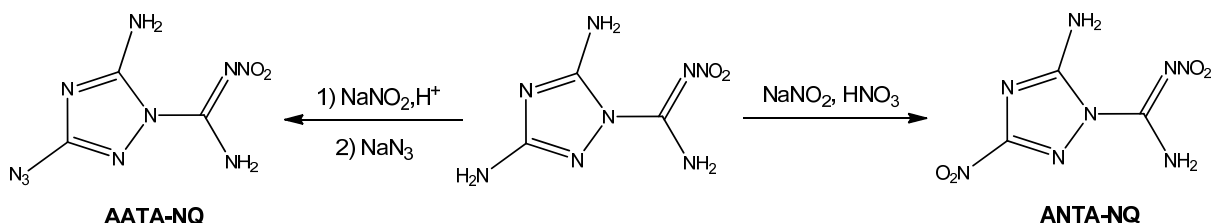
W pracy [130] zespół rosyjski opisał reakcję S-metylo-N-nitroizotiomocznika z 3,5-diamino-1,2,4-triazolem. W jej wyniku dochodzi do selektywnego podstawienia w pozycji

1 pierścienia, i utworzenia 3,5-diamino-1-nitroamidyno-1,2,4-triazolu (rys. 30). W zależności od czasu prowadzenia reakcji, wydajność zmieniała się w zakresie 58-91%. Autorzy przedstawili także metodę przekształcania produktu w sól azotanową(V) oraz chloranową(VII). Nie opisano jednak właściwości energetycznych żadnego ze związków.



Rys. 30. Synteza 3,5-diamino-1-nitroamidyno-1,2,4-triazolu

3,5-diamino-1-nitroguanidyno-1,2,4-triazol, uzyskany powyższą metodą, został wykorzystany jako substrat w syntezie opisanej w pracy [131]. Autorzy wykorzystali reaktywność grup aminowych w pozycjach 3 i 5 w celu wymiany jednej z nich na grupę nitrową (ANTA-NQ) lub azydkową (AATA-NQ) (rys.31)



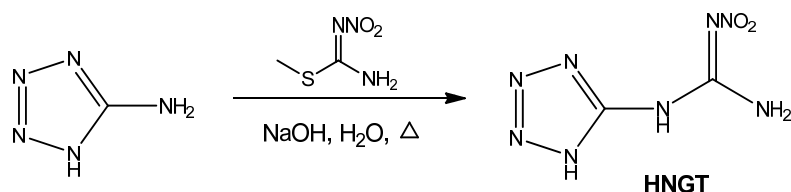
Rys. 31. Synteza ANTA-NQ oraz AATA-NQ

Obie uzyskane pochodne charakteryzują się dość wysokimi parametrami detonacyjnymi – prędkości detonacji obliczone za pomocą kodu termochemicznego Cheetah wynoszą odpowiednio 8,3 km/s dla pochodnej nitrowej i 8,2 km/s dla azydkowej przy gęstości 1,79 g/cm³. Ponadto ANTA-NQ jest mało wrażliwym materiałem wybuchowym – wrażliwość na uderzenie H₅₀ wynosi 46 J, natomiast w badaniu wrażliwości na tarcie nie wykazuje reakcji nawet przy maksymalnej wartości 360 N (tabela 19).

Kolejnym przykładem wykorzystania S-metylo-N-nitroizotiomocznika jest przekształcenie 5-amino-1H-tetrazolu w 5-nitroguanidynotetrazol (HNGT) (rys. 32), po raz pierwszy opisane w patencie [132]. Reakcja jest prowadzona w środowisku wodnym, przy odczynie zasadowym. Zależnie od warunków wydajność reakcji zmieniała się w zakresie 38-52%. W cytowanym patencie opisano także syntezę soli guanidynowej (GuNGT). Oba związki zostały zaproponowane jako składniki wielobazowych prochów strzelniczych o niskiej temperaturze spalania, ale charakteryzujących się większą prędkością spalania niż w przypadku prochów zawierających nitroguanidynę.

Tematyka syntezy soli HNGT została znacznie rozszerzona w pracy [133]. Autorzy uzyskali sole z 10-ciu różnymi kationami wysokoazotowymi i dokonali charakteryzacji ich podstawowych właściwości fizykochemicznych. Za pomocą kodu termochemicznego Cheetah obliczono także podstawowe parametry energetyczne – prędkość i ciśnienie detonacji oraz impuls właściwy. Niektóre z tych związków mają imponujące wartości prędkości detonacji – najwyższą wartość (9469 m/s) uzyskano w przypadku soli triaminoguanidynowej. Pomimo

wysokich prędkości detonacji, obliczone ciśnienia detonacji wszystkich opisanych związków były niższe od RDX.



Rys. 32. Synteza HNGT

Tabela 19. Właściwości ANTA-NQ i AATA-NQ

	Związek		
	ANTA-NQ	AATA-NQ	TATB
Wzór sum.	C ₃ H ₄ N ₈ O ₄	C ₃ H ₄ N ₁₀ O ₂	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆
M [g/mol]	216,12	212,13	258,15
%N	51,8	66,0	32,55
B _T [%]	-29,6	-45,2	-55,8
T _t [°C]	200 (dec.)	200 (dec.)	350
ρ [g/cm ³]	1,79	1,73	1,88
D [km/s]	8,3	8,2	7,76
P _{CJ} [GPa]	29,0	25,7	29,0
IS [J]	46	9,1	>78,4
FS [N]	>360	249	>360
ESD [J]	0,125	0,125	0,125

Innym przykładem odczynnika nitroguanylującego jest N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyna (MNNQ). Odkrycie tego związku było zainspirowane wcześniejszymi badaniami nad reaktywnością nitrozoguanidyny, która w reakcji z alkiloaminami tworzy alkiloguanidyny [128, 134].

MNNQ została zastosowana w pracy [135] do syntezy wysokoazotowych materiałów wysokoenergetycznych zawierających ugrupowania sym-triazyn, sym-tetrazyn oraz karbazydów. Autorzy zaobserwowali, iż w zaproponowanych warunkach w przypadku pochodnych aminowych triazoli oraz tetrazoli nie dochodziło do podstawienia fragmentem nitroguanylowym, natomiast pochodne hydrazynowe reagowały nawet w temperaturach niższych od pokojowej. Opisano 6 nowych związków, cechujących się dużą zawartością azotu w cząsteczce (52-62%), wysoką odpornością na działanie bodźców mechanicznych, oraz parametrami detonacyjnymi tylko nieznacznie niższymi od RDX. Poza jednym wyjątkiem, wszystkie związki rozkładały się w temperaturze około 200 °C.

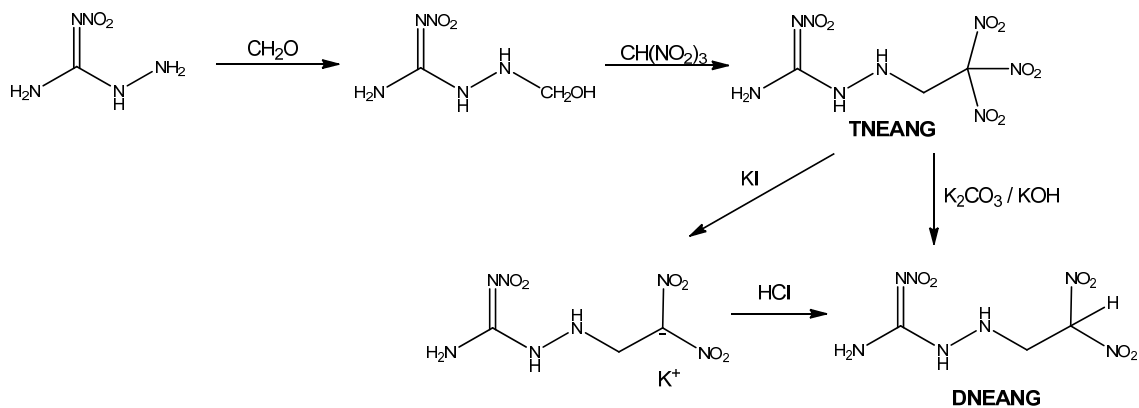
3.4.7. Reakcje z wykorzystaniem aminonitroguanidyny

Aminonitroguanidyna (ANQ), uzyskana po raz pierwszy przez Phillipsa i Williamsa w 1928 r. [136] w reakcji nitroguanidyny z hydrazyną, jest materiałem wysokoenergetycznym o parametrach detonacyjnych zbliżonych do nitroguanidyny, lecz w przeciwieństwie do niej ma dodatnią entalpię tworzenia. ANQ jest bardziej wrażliwa na bodźce mechaniczne - wrażliwość na uderzenie wynosi 20 J, a na tarcie 144 N [137]. Ze względu na dość wysoki koszt syntezy (wynikający przede wszystkim z konieczności bardzo ścisłej kontroli warunków oraz umiarkowanej wydajności) nie znalazła szerszego zastosowania jako indywidualny MW. Jest jednak wykorzystywana jako prekursor do syntezy innych związków.

Podobnie jak w przypadku innych aminoguanidyn, grupa aminowa aminonitroguanidyny wykazuje charakter podobny do hydrazyny. Odmienny jest jedynie fakt, iż ze względu na obecność w cząsteczce silnie elektronoakceptorowej grupy nitrowej, osłabiony jest jej charakter zasadowy, w wyniku czego jest ona stabilna jako wolny związek. Znane są jednak liczne sole ANQ z silnymi kwasami utleniającymi, a także z anionami wysokoenergetycznymi np. pochodnymi triazoli, tetrazoli lub z anionem dinitramidowym [133, 138-140]. Aminonitroguanidyna bywa także wykorzystywana jako ligand w związkach kompleksowych [141].

Obecność w cząsteczce ANQ grupy aminowej o wysokiej reaktywności pozwala więc na przeprowadzanie reakcji podobnych jak w przypadku pochodnych hydrazyny. Możliwe jest tworzenie analogów hydrazonów w reakcji z aldehydami czy ketonami, dokonywanie substytucji nukleofilowej, a nawet uzyskanie grupy azydkowej w wyniku diazowania. Ostatnia ze wspomnianych reakcji została wykorzystana w 1951 r. przez Liebera, jako etap pośredni w uzyskiwaniu 5-nitroiminotetrazolu [142].

W reakcji z formaldehydem powstaje 1-hydroksymetyloamino-2-nitroguanidyna [143]. Związek ten ulega analogicznej do hydroksymetylonitroguanidyny reakcji z nitroformem, w wyniku której można otrzymać 1-(2,2,2-trinitroetyloamino)-2-nitroguanidynę (TNEANG), a następnie 1-(2,2-dinitroetyloamino)-2-nitroguanidynę (DNEANG) lub jej sól potasową (rys. 33) [144]. Zarówno pochodna dinitrowa jak i trinitrowa topią się w niskich temperaturach (odpowiednio 93-94 °C i 95-96 °C), dzięki czemu mogą być perspektywnymi topliwymi materiałami wybuchowymi [137]. Jednak parametry energetyczne tych związków nie zostały dotychczas wyczerpująco opisane w literaturze.

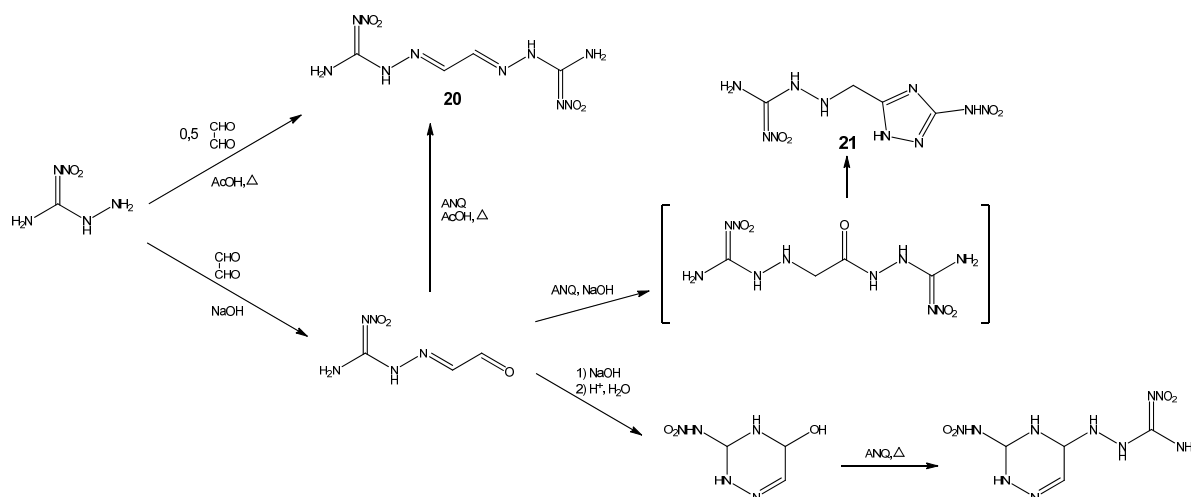


Rys. 33. Synteza TNEANG oraz DNEANG

Reakcje aminonitroguanidyny z glioksałem mogą prowadzić do uzyskania różnych związków, w zależności od pH środowiska oraz stosunku molowego reagentów [145, 146]. Podczas ogrzewania nadmiaru ANQ z glioksałem w obecności kwasu octowego powstaje symetrycznie podstawiony dihydrazon glioksalu (20). Prowadząc reakcję z równomolową ilością glioksalu w środowisku alkalicznym możliwe jest uzyskanie jako większościowego produktu monohyrazonu. Związek ten po dodaniu kolejnego ekwiwalentu molowego ANQ ulega drugiemu podstawieniu z następczym zamknięciem pierścienia triazolowego (21). Podczas reakcji powstaje także pewna ilość produktu ubocznego w postaci 3-nitroamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazyno-5-olu, który może być wyizolowany przez zatężenie roztworu poreakcyjnego. Związek ten można poddać reakcji z kolejną cząsteczką ANQ w celu podstawienia grupy hydroksylowej (rys. 34). Właściwości wybranych pochodnych aminonitroguanidyny zestawiono w tabeli 20.

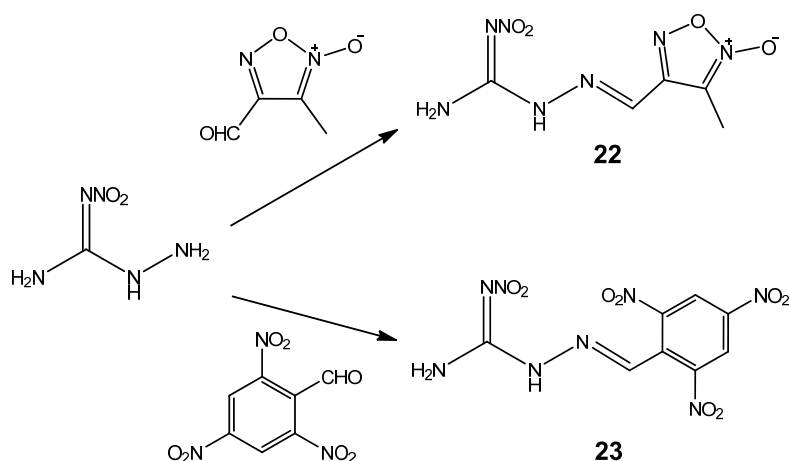
Tabela 20. Właściwości pochodnych ANQ

	Związek			
	TNEANG	DNEANG	20	21
Wzór sum.	C ₃ H ₆ N ₈ O ₈	C ₃ H ₇ N ₇ O ₆	C ₄ H ₈ N ₁₀ O ₄	C ₃ H ₆ N ₁₀ O ₄
M [g/mol]	282,13	237,13	260,17	246,14
B _T [%]	-5,7	-23,6	-49,2	-32,5
%N	39,7	41,3	56,9	56,9
T _i [°C]	95-96	93-94	rozkład > 300	192 (rozkład)



Rys. 34. Reakcje ANQ z glioksałem

Aminonitroguanidyna tworzy hydrazony również z aldehydami aromatycznymi. Przykłady takich związków zaprezentowano w pracy [147]. Jako substraty stosowano 2,4,6-trinitrobenzaldehyd i 3-metylo-4-formylofuroksan (rys. 35). Podstawowe właściwości energetyczne uzyskanych związków zestawiono w tabeli 21.

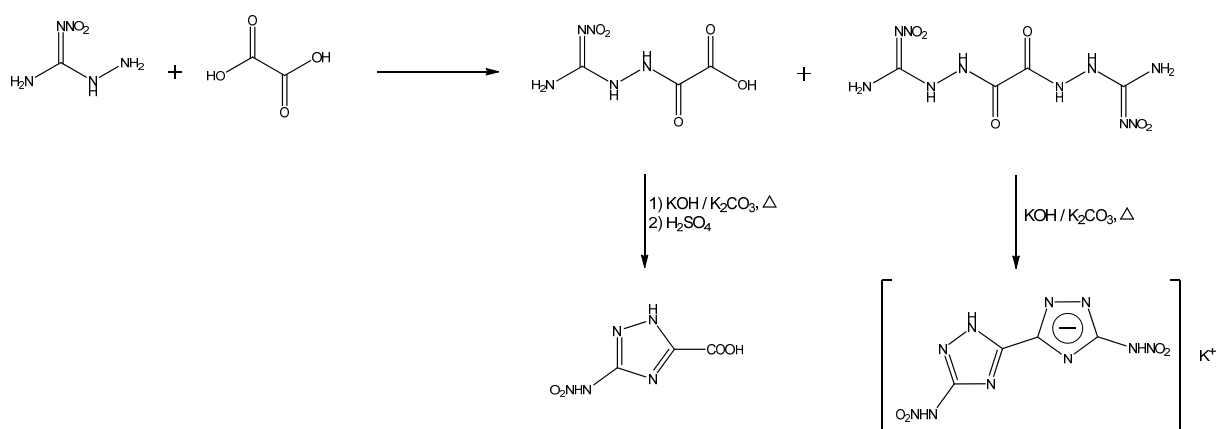


Rys. 35. Przykłady syntez hydrazonów ANQ

Tabela 21. Zestawienie parametrów energetycznych związków przedstawionych w pracy [147]

Związek	T_r [°C]	$\Delta_f H_m$ [kJ/mol]	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	P_{CJ} [GPa]	IS [J]	FS [N]
22	218	+421,6	1,65	7670	24,8	19	128
23	204	+306,2	1,79	7965	28,1	24	168
RDX	205	+92,6	1,80	8977	35,2	7,4	120

W reakcji z kwasem szczawiowym ANQ tworzy hydrazydy kwasu szczawiowego podstawione na terminalnych atomach azotu ugrupowaniem nitroguanidylowym. Związki te ogrzewane z wodorotlenkiem lub węglanem potasu cyklizują z utworzeniem pierścieni triazolowych [148] (rys. 36). Alternatywnie, związki te można otrzymać również wychodząc z N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny i hydrazydów kwasu szczawiowego [149].



Rys. 36. Reakcje ANQ z kwasem szczawiowym

Szczególnie interesującą pochodną stanowi bicykliczny bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazol)], gdyż w jego strukturze występują dwa protony o charakterze kwasowym, dzięki czemu może tworzyć jedno- lub dwuwartościowe sole. Tematyce syntezy i badania właściwości materiałów wysokoenergetycznych opartych na tych anionach poświęcono pracę [150]. Autorzy uzyskali 11 soli z kationami wysokoazotowymi, które cechowały się wysokimi dodatnimi entalpiami tworzenia, dużą gęstością, dobrą stabilnością termiczną oraz niską wrażliwością na uderzenie. Na szczególną uwagę zasługują także bardzo wysokie wartości

obliczonych parametrów wybuchowych (np. dla soli karbazydowej $D = 9399$ m/s, $P_{CJ} = 36,0$ GPa). Właściwości wybranych soli przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Zestawienie parametrów energetycznych wybranych soli bis [3- (5-nitroimino-1,2,4-triazolu)] według pracy [150]

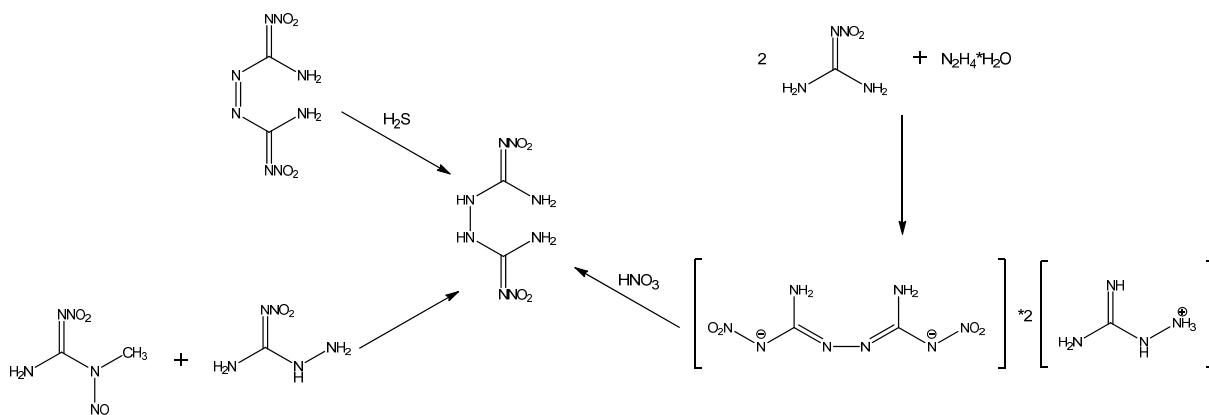
	Kation(y)			
	2 NH ₃ OH ⁺	2TAG ⁺	CHZ ²⁺	Gu ₂ Tz ²⁺
Wzór sum.	C ₄ H ₁₀ N ₁₂ O ₆	C ₆ H ₂₀ N ₂₂ O ₄	C ₅ H ₁₀ N ₁₄ O ₅	C ₈ H ₁₂ N ₂₀ O ₄
M [g/mol]	322,20	464,37	346,22	452,31
%N	52,2	66,4	56,6	61,9
B _T [%]	-34,8	-62,0	-46,2	-63,7
T _r [°C]	218	244	222	290
ρ [g/cm ³]	1,78	1,64	1,95	1,80
D [km/s]	8856	8705	9399	8267
P _{CJ} [GPa]	32,4	27,0	36,0	24,3
I _{sp} [s]	240	221,9	194,7	182,8
IS [J]	b/d	23	38	32

Inną interesującą pochodną nitroguanidyny jest hydrazobis(nitroformamidyna) (1,6-dinitrobiguanidyna). Związek ten można otrzymać na kilka sposobów: poprzez redukcję azobis(nitroformamidyny) siarkowodorem, przez reakcję N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny z aminonitroguanidyną, oraz w wyniku kondensacji nitroguanidyny z wodzianem hydrazyny w ściśle dobranym stosunku molowym, i następczym zakwaszeniu powstałej soli aminoguanidynowej (rys. 37) [151, 152]. Wszystkie wymienione metody są skomplikowane, i mają poważne wady: w pierwszej konieczne jest otrzymanie trudnego w syntezie prekursora, druga trwa bardzo długo (tygodnie, lub nawet miesiące), natomiast ostatnia wymaga rygorystycznego przestrzegania temperatury i czasu prowadzenia reakcji. We wszystkich przypadkach wydajność syntezy nie przekracza 45%, (choć zwykle jest dużo niższa, na poziomie 10-20%). Z tego powodu 1,6-dinitrobiguanidyna nie jest stosowana jako indywidualny materiał wybuchowy. W literaturze zaproponowano jednak jej wykorzystanie jako substratu do dalszych syntez (rys. 38) [152, 153].

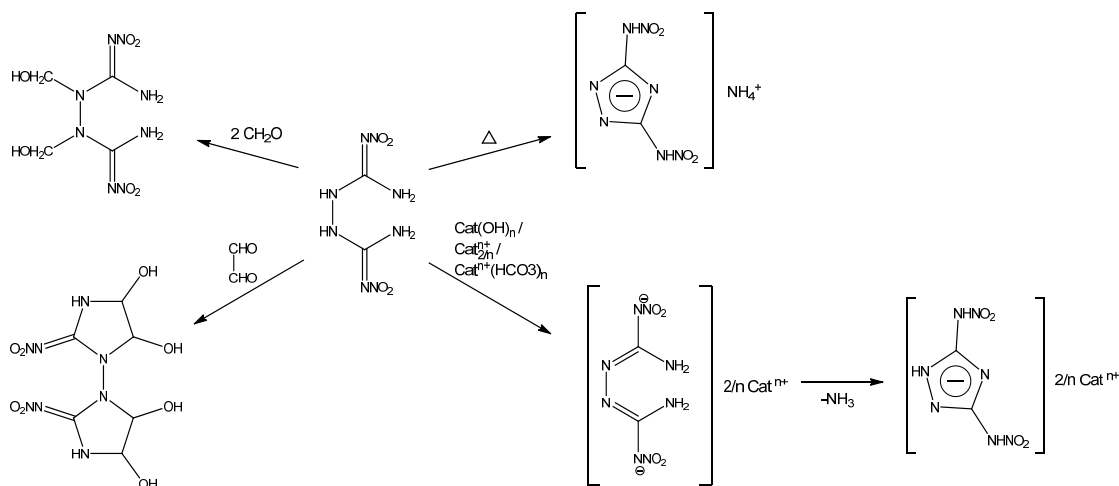
Aminonitroguanidyna została także zastosowana w pracy [154], jako prekursor 3-nitroimino-7-dinitrometylenooktahydro-[12,4]triazyno-[6,5-e][1,2,4]triazyny. Substancję tą uzyskuje się w trójetapowej ścieżce reakcyjnej, wychodząc z innego związku wysokoenergetycznego - 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (DADNE/FOX-7) (rys. 39).

3-Nitroimino-7-dinitrometylenooktahydro-[12,4]triazyno-[6,5-e][1,2,4]triazyna (24) ma dodatnią wartość entalpii tworzenia (+304,2 kJ/mol). Obliczone wartości parametrów detonacyjnych są nieznacznie niższe od RDX ($D = 8492$ m/s, $P_{CJ} = 29,4$ GPa). Cechuje się także względnie małą wrażliwością na działanie bodźców mechanicznych (8 J, >360 N),

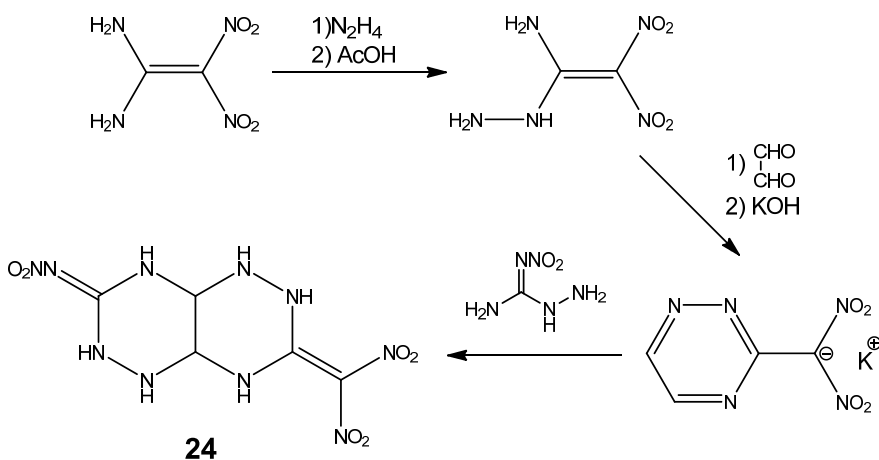
jednakże ze względu na niską temperaturę rozkładu (123,5 °C) możliwości zastosowania tego związku są ograniczone.



Rys. 37. Metody uzyskiwania 1,6-dinitrobiguanidyny

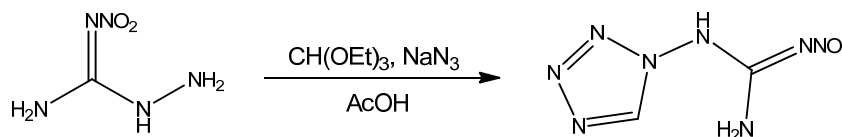


Rys. 38. Hydrazobis(nitroformamidyna) jako substrat w syntezie pochodnych nitroguanidyny



Rys. 39. Synteza 3-nitroimino-7-dinitrometyleno-oktahydro-[12,4]triazyno-[6,5-e][1,2,4]triazyny (24)

Ogrzewanie w środowisku kwasu octowego mieszaniny ANQ z azydkiem sodu oraz ortomórczanem trietylu prowadzi do uzyskania 1-nitroguanidynotetrazolu (rys.40). Produkt po rekrystalizacji z etanolu rozkłada się w temperaturze 221 °C [155]. Autorzy pracy nie określili wrażliwości na bodźce mechaniczne ani parametrów energetycznych.



Rys. 40. Synteza 1-nitroguanidynotetrazolu

3.4.8. Dalsze nitrowanie nitroguanidyny

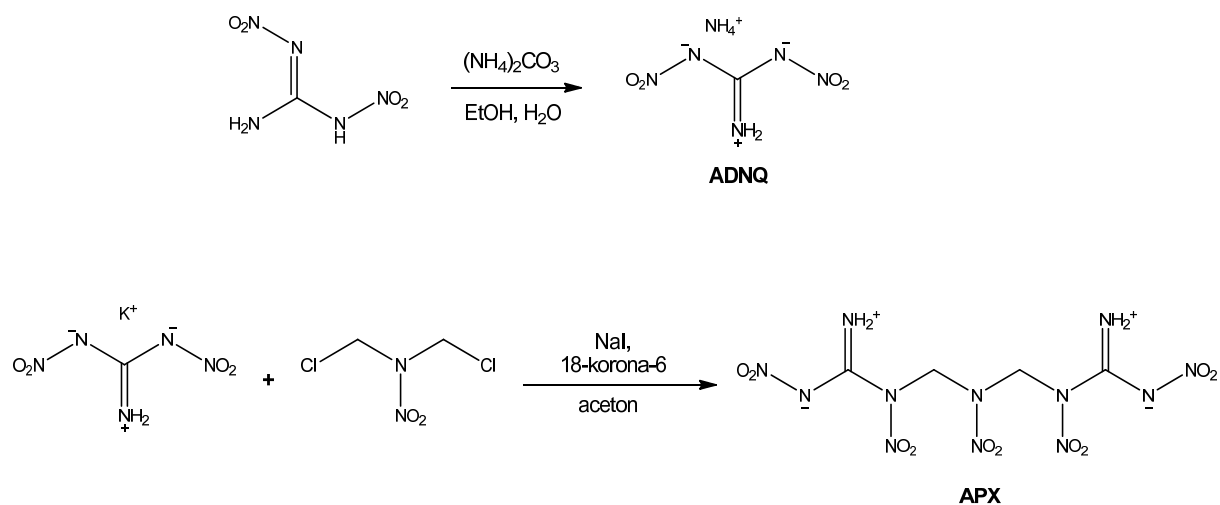
Nitrowanie soli guanidyny kwasem azotowym, lub jego mieszaninami z kwasem siarkowym prowadzi do uzyskania z wysoką wydajnością nitroguanidyny. Przez długi czas była ona uznawana za ostateczny produkt tej reakcji. Jednakże w 2003 roku zespół badaczy rosyjskich opublikował pracę [156], w której przedstawili rezultaty badań nad reakcją dalszego nitrowania nitroguanidyny za pomocą bardziej aktywnych mieszanin nitrujących. Odkryli oni, iż w przypadku zastosowania mieszanin bezwodnego kwasu azotowego z N_2O_5 lub 98% HNO_3 z oleum możliwe jest wprowadzenie drugiej grupy nitrowej z wydajnością 59-80%. Stwierdzili także, że możliwe jest uzyskanie 1,2-dinitroguanidyny bezpośrednio z azotanu lub siarczanu guanidyny, przez wprowadzenie roztworu odpowiedniej soli w 98% HNO_3 do uprzednio wymienionych mieszanin nitrujących. Po wylaniu mieszaniny reakcyjnej na lód, 1,2-dinitroguanidynę izoluje się przez ekstrakcję z fazy wodnej za pomocą octanu etylu.

1,2-Dinitroguanidyna jest bezbarwnym ciałem stałym o temperaturze topnienia 169 °C. Wykazuje umiarkowaną rozpuszczalność w wodzie, octanie etylu, etanolu, acetonie, acetonitrylu. W przeciwieństwie do nitroguanidyny, jest dość silnym kwasem (pK_a wynoszą odpowiednio 1,11 i 11,5 wobec 13,6 dla nitroguanidyny). Z tego powodu tworzy ona stabilne, jednowartościowe sole. Autorzy opisali metody syntezy soli metali alkalicznych, a także amonowej, metylo- i dimetyloamoniowej, hydrazynowej oraz guanidynowej. Nie podano jednak charakterystyk energetycznych żadnego z uzyskanych związków.

Dalsze badanie nad właściwościami DNQ przedstawiono w pracy [157]. Autorzy zoptymalizowali warunki syntezy i oczyszczania, jak również otrzymali kilka pochodnych alkilowych oraz soli tego związku. Co więcej, wykonali badania stabilności termicznej metodą DSC w oparciu o metodykę STANAG 4582. Stwierdzono, że DNQ jest jedynym związkiem, który spełnia kryteria stabilności przedstawione w normie, jednakże ze względu na silne właściwości kwasowe związek ten nie nadaje się do szerszego zastosowania praktycznego.

Właściwości wybuchowe dwóch pochodnych 1,2-dinitroguanidyny: soli amonowej (ADNQ) oraz 1,7-diamino-1,7-dinitroimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptanu (APX) zostały obszernie opisane w pracy [158]. Autorzy z wysoką wydajnością (85-90%) zsyntezowali obie pochodne (rys. 41), wykonali badania krystalograficzne, zbadali trwałość termiczną oraz obliczyli parametry wybuchowe. Ponadto zmierzili wrażliwość na bodźce mechaniczne obu pochodnych, a dla APX wykonano także pomiar prędkości detonacji oraz test Koenena. Zarówno ADNQ jak i APX cechują się imponującymi wartościami parametrów wybuchowych, niestety rozkładają się poniżej temperatury 200 °C, a wrażliwość na bodźce mechaniczne jest

(szczególnie w przypadku APX) wysoka. Podstawowe parametry energetyczne obu związków zestawiono w tabeli 23.



Rys. 41. Schemat syntezy ADNQ i APX

Tabela 23. Zestawienie podstawowych parametrów energetycznych ADNQ i APX

Związek	T_r [°C]	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	P_{Cl} [GPa]	IS [J]	FS [N]	ESD [J]
ADNQ	197	1,875	9066	32,7	10	252	0,4
APX	174	1,911	9540	39,8	3	80	0,1

Z kolei tematyka syntezy soli 1,2-dinitroguanidyny została rozszerzona w pracy [159]. Autorzy przedstawili syntezę sześciu nowych związków z kationami mono-, di- i triaminoguanidynowym, oraz trzema wysokoazotowymi kationami heterocyklicznymi. Poszczególne sole były uzyskiwane w reakcji podwójnej wymiany soli srebrowej DNQ z odpowiednim chlorowodorkiem, lub DNQ z wolną zasadą. Parametry detonacyjne uzyskanych związków obliczono wykorzystując równania Kamleta-Jacobsa. Przewidywane prędkości detonacji zawierają się w zakresie od 7665 do 8422 m/s, natomiast ciśnienia detonacji od 25,3 do 30,3 GPa. Wszystkie opisane sole cechowały się dość niskimi temperaturami rozkładu, która jedynie w dwóch przypadkach (kationy INI^+ oraz 3,4,5-triaminotriazolowy) przekraczała 200 °C.

3.4.9. Podsumowanie

Ugrupowanie nitroguanidynowe jest szczególnie interesującym blokiem budulcowym z punktu widzenia syntezy nowych związków wysokoenergetycznych. Jego wprowadzenie do molekuly zazwyczaj umożliwia tworzenie rozległej sieci wiązań wodorowych, która zapewnia dodatkową stabilizację struktury. Związki, które je zawierają często charakteryzują się małą wrażliwością na działanie bodźców mechanicznych oraz wybuchowych. Wiele energetycznych pochodnych nitroguanidyny zawiera dużo azotu w cząsteczce, co predysponuje je do zastosowania jako składniki nowoczesnych prochów, gazogeneratorów lub paliw raketowych, a także jest istotne z punktu widzenia „zielonej chemii”.

Na szczególną uwagę zasługuje możliwość funkcjonalizacji niektórych spośród znanych już związków wysokoenergetycznych, szczególnie w reakcji odczynników

nitroguanilujących z grupami aminowymi, które są powszechnie spotykane w nowoczesnych materiałach wybuchowych. Ze względu na obecność grupy nitrowej, przyłączenie fragmentu nitroguanidynowego w niewielkim stopniu wpływa na bilans tlenowy funkcjonalizowanych związków, pozwalając na modyfikację właściwości („*tailoring*”) istniejących już związków bez znaczącego obniżania ich parametrów wybuchowych.

Interesujące wydają się także reakcje substytucji nukleofilowej halogenu lub innych dobrych grup odchodzących w reakcji z generowanymi in-situ solami alkalicznymi nitroguanidyny.

Przygotowanie nowych pochodnych nitroguanidyny wymaga opracowania odpowiedniej strategii syntezy, oraz eksperymentalnego dobrania warunków reakcji w celu uzyskania pożądanego produktu. Jednak ze względu na potencjalne korzyści, pochodne nitroguanidyny pozostają interesującym i relatywnie słabo zbadanym obszarem w dziedzinie chemii związków wysokoenergetycznych.

III. Hipoteza badawcza i cel pracy

Na podstawie przeglądu literatury poświęconej mieszaninom wybuchowym nadającym się do elaboracji amunicji metodą odlewania sformułowano następującą hipotezę badawczą: ***możliwe jest otrzymanie topliwych kompozycji wybuchowych zawierających związki z grupy alkilnitroguanidyn, które mogą stanowić małowrażliwy zamiennik trotylu lub kompozycji z jego udziałem.***

Głównym celem pracy było zatem opracowanie i zoptymalizowanie syntezy wybranych alkilnitroguanidyn, a następnie zbadanie ich właściwości fizykochemicznych i wybuchowych oraz przeprowadzenie prób wykorzystania związków o najlepszym zestawie właściwości użytkowych w topliwych kompozycjach wybuchowych.

Aby osiągnąć ten cel należało:

- Opracować i zoptymalizować metodę syntezy n-propylonitroguanidyny.
- Opracować metodę wydzielania i oczyszczania n-propylonitroguanidyny.
- Sprawdzić uniwersalność opracowanej metody syntezy poprzez otrzymanie innych alkilowych pochodnych nitroguanidyny.
- Przeprowadzić próby funkcjonalizacji wybranych alkilnitroguanidyn podstawnikiem eksplozoforowym.
- Potwierdzić strukturę chemiczną i czystość oraz zbadać właściwości fizykochemiczne i wybuchowe otrzymanych związków.
- Dokonać analizy możliwości aplikacyjnych uzyskanych alkilnitroguanidyn w topliwych kompozycjach wybuchowych i wskazać najbardziej perspektywiczny związek.
- Otrzymać niezbędną ilość wybranego związku do przygotowania topliwych kompozycji wybuchowych.
- Zaprojektować składy topliwych kompozycji wybuchowych zawierających wybrany związek i opracować sposób ich wytwarzania w skali wielkolaboratoryjnej.
- Dobrać warunki odlewania ładunków z wybranych kompozycji oraz sprawdzić homogeniczność i stopień zdefektowania odlewów.
- Wykonać ładunki z wybranych kompozycji i wyznaczyć ich podstawowe parametry detonacyjne.

IV. Część eksperymentalna

1. Opis stosowanych w pracy metod analitycznych i badań

W trakcie realizacji prac badawczych rutynowo wykorzystywano liczną aparaturę oraz szereg metod analitycznych. Dla celów referencyjnych zostaną one pokrótce scharakteryzowane w poniższym rozdziale.

1.1. Spektroskopia w podczerwieni

Widma w podczerwieni rejestrowano z wykorzystaniem metody osłabionego całkowitego odbicia (ATR-FTIR) z wykorzystaniem spektrometru Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR z przystawką iD7 ATR. Do obróbki danych wykorzystywano dedykowane oprogramowanie Thermo Scientific OMNIC.

Technika ATR pozwala na rejestrację widm dla próbek w postaci krystalicznej. Jest to dogodne zwłaszcza w przypadku związków, które rozpuszczają się wyłącznie w polarnych rozpuszczalnikach, które nie są zgodne kontaktowo z materiałem okienek kuwet do pomiarów transmisyjnych. W technice ATR próbkę w formie proszkowej umieszcza się na powierzchni kryształu materiału o wysokim współczynniku załamania (zwykle diamentu) i dociska specjalnym stemplem. Układ optyczny kieruje wiązkę promieniowania podczerwonego w taki sposób, że następuje jej wielokrotne odbicie, przy czym każdorazowo na granicy faz oddziałuje ona z próbką. Po przejściu przez kryształ wiązka jest następnie kierowana do układu detekcyjnego, a następnie poddawana obróbce matematycznej (transformata Fouriera).

Dla uzyskania odpowiedniego stosunku sygnału do szumu stosowano 32 skany. Końcowym rezultatem pomiaru jest widmo absorpcji, które przedstawia rozkład pochłaniania promieniowania w różnych zakresach liczb falowych przez próbkę.

1.2. Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana jest techniką spektroskopową badającą nieelastyczne rozpraszanie promieniowania przez próbkę, nazywane od nazwiska odkrywcy tego zjawiska efektem Ramana. Podczas wzbudzania próbki przez promieniowanie monochromatyczne, zazwyczaj cząsteczka przyjmuje kwant promieniowania i przechodzi na wyższy poziom energetyczny (stan wzbudzony), a następnie po krótkim czasie powraca do stanu podstawowego wypromieniowując kwant energii o długości fali identycznej do promieniowania wzbudzającego (tzw. Rozpraszanie Rayleigha). Jednak w niewielkiej liczbie przypadków (ok. 1 na 10^7) dochodzi do emisji kwantu promieniowania o zmienionej długości fali, na skutek pochłonięcia kwantu przez cząsteczkę przebywającą na wyższym poziomie oscylacyjnym (przejścia anty-Stokesowskie) lub powrotu ze stanu wzbudzonego do wyższego niż wyjściowy poziomu oscylacyjnego (przejścia Stokesowskie). Przesunięcie tych pasm względem kwantów wzbudzających jest zależne od struktury cząsteczki i dostarcza informacji o jej budowie, szczególnie w zakresie szkieletu węglowego cząsteczek związków organicznych. W praktyce, ze względu na dość niskie prawdopodobieństwo nastąpienia rozproszeń nieelastycznych, aby uzyskać dostatecznie silny sygnał stosuje się wzbudzenie próbki silnym promieniowaniem monochromatycznym z użyciem wiązki lasera.

Widma ramanowskie rejestrowano za pomocą spektrometru B&W Tek i-Raman. Po umieszczeniu niewielkiej ilości próbki na stoliku, za pomocą zintegrowanego układu optycznego kieruje się na nią wiązkę lasera, wzbudza i zbiera charakterystykę rozpraszania. Maksymalna energia padającej wiązki wynosi 100 mW.

1.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego jest techniką spektroskopową pozwalającą uzyskać szeroki zakres informacji na temat otoczenia niektórych atomów wchodzących w skład molekuł badanych związków. Polega ona na umieszczeniu badanej próbki w silnym polu magnetycznym. W przypadku jąder atomowych o nieparzystej liczbie nukleonów (które są dipolami magnetycznymi) skutkuje to uporządkowaniem wektorów momentu magnetycznego (spinów) i zanikiem degeneracji ich poziomów energetycznych. W takich warunkach możliwe staje się wzbudzenie jąder atomowych za pomocą odpowiednio dobranych sekwencji impulsów o częstotliwości z zakresu fal radiowych. Wzbudzone jądra po pewnym czasie powracają do stanu równowagi termodynamicznej (ulegają relaksacji), czemu towarzyszy emisja kwantów promieniowania, które są zbierane i poddawane obróbce elektronicznej w celu uzyskania sygnału. Ponieważ częstotliwość emitowanego promieniowania jest zależna od wielkości pola magnetycznego, w którym próbka się znajduje, aby ujednocilić interpretację widm wykonanych na różnych aparatach jest ona przeliczana na tzw. przesunięcie chemiczne względem substancji wzorcowej – tetrametylosilanu (TMS). W ten sposób na podstawie stabilizowanych wartości przesunięć chemicznych możliwe jest np. potwierdzenie struktury związku chemicznego lub też wykrycie zanieczyszczeń.

Widma NMR rejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance III HD 500, natomiast do obróbki danych wykorzystywano dedykowane oprogramowanie Bruker TopSpin 3.2. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej. Jako rozpuszczalnik stosowano deuterowany dimetylosulfotlenek (DMSO-d₆).

1.4. Analiza termiczna

Analiza termiczna (czasem nazywana także jednoczesną analizą termiczną - ang. *Simultaneous Thermal Analysis*, STA) jest grupą technik analitycznych bazujących na sprzężeniu analizy termogravimetrycznej z dodatkowymi technikami uzupełniającymi.

Analiza termogravimetryczna (TG/TGA) polega na obserwacji zmian masy próbki w funkcji zmieniającej się w zaprogramowany sposób temperatury, lub też w funkcji czasu podczas przetrzymywania w ustalonej temperaturze. W większości współczesnych aparatów technika ta jest sprzężona z technikami pozwalającymi na obserwację efektów cieplnych mogących towarzyszyć przemianom. Są to odpowiednio różnicowa analiza termiczna (ang. *Differential Thermal Analysis*, DTA) lub skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). Technika DTA polega na mierzeniu różnicy napięć generowanych przez termopary, z których jedna umieszczona jest w styczności z tygłem analitycznym, natomiast druga z tygłem odniesienia. Sygnał analityczny jest w niej wyrażany jako różnica potencjałów elektrycznych, jednakże ze względu na budowę układu analitycznego, zazwyczaj nie jest on wprost proporcjonalny do ciepła przemiany. Natomiast w technice DSC stosuje się aktywną kompensację (niwelowanie) różnicy temperatur pomiędzy tygłem analitycznym i tygłem odniesienia za pomocą mikroelementów grzewczych umieszczonych

pod tyglami. Ponieważ wielkość impulsu prądowego podanego na element grzewczy jest bezpośrednio skorelowana z wydzielonym ciepłem, po skalibrowaniu sygnał DSC można poddać operacji całkowania celem bezpośredniego oszacowania ciepła przemiany.

Analizę termiczną prowadzono z wykorzystaniem analizatora STA 449 F5 Jupiter firmy Netzsch. Pomiary zarówno w trybie TG/DTA jak i TG/DSC realizowano z wykorzystaniem zawieszek wyposażonych w czujniki termoparowe typu S. Kalibrację czułości sygnału DSC wykonywano za pomocą dedykowanych do tego celu wzorców: indu, cyny, bizmutu (Netzsch) oraz kwasu difenylooctowego (Büchi).

W trybie TG/DTA stosowano tygle o pojemności 0,3 ml wykonane z Al_2O_3 , natomiast w trybie TG/DSC – tygle aluminiowe o pojemności 40 μ l z pokrywką. W trakcie analiz próbki ogrzewano do temperatury 350 °C z szybkością 5 K/min. Atmosferę stanowił argon przepływający z prędkością 50 ml/min.

1.5. Temperatura topnienia

Rutynowe badania temperatury topnienia wykonywano za pomocą aparatu Büchi M-565. Badaną substancję wprowadzano do zatopionej na jednym końcu kapilary szklanej tak, aby wypełniała ona ok. 2 mm jej objętości. Po umieszczeniu próbki w aparacie, była ona ogrzewana w tempie 5 °C/min aż do zaobserwowania topnienia lub rozkładu. Aparat mierzy zmiany transmisji światła przez próbkę i automatycznie wykrywa przemianę gdy wartość ta zmieni się o 5%. Wartość automatycznie wskazana była dodatkowo weryfikowana przez poklatkową analizę nagrania z wbudowanej w urządzenie kamery.

1.6. Badania kalorymetryczne

Pomiary kalorymetryczne prowadzono z wykorzystaniem dwóch kalorymetrów znajdujących się na wyposażeniu Zakładu Materiałów Wybuchowych.

1.6.1. Ciepło spalania

Pomiary ciepła spalania prowadzono za pomocą kalorymetru KL-10 produkcji Precyzja Bydgoszcz. Stała kalorymetru była ustalana na podstawie pomiarów przyrostu temperatury po spalaniu próbek kwasu benzoowego o wysokiej czystości. Badane związki sprasowywano w pastylki o średnicy 13 mm i masie z przedziału 1,0-1,25 g. Natomiast w przypadku wosku carnauba naważkę ok. 0,5 g wprowadzano do tygla analitycznego i ogrzewano do pełnego stopienia w cieplarce. Przed pomiarem próbka była umieszczana w tyglu kwarcowym i dokładnie ważona na wadze analitycznej. Zapłon inicjowano za pomocą podwójnie skręconego drutu kantelowego, uformowanego tak, aby podpierał pastylkę badanego materiału od spodu. Po zamknięciu bomby kalorymetrycznej przepłukiwano ją czystym tlenem (Multax, 5N) przez 3 minuty, po czym zamykano zawór wylotowy i zwiększano ciśnienie do 2,0 MPa. Przygotowane naczynie umieszczano w zbiorniku kalorymetru wypełnionym 2750 g wody destylowanej i przy uruchomionym mieszadle kondycjonowano przez 30 minut, po czym inicjowano pomiar. Kalorymetr automatycznie rejestruje temperaturę początkową oraz końcową, i na ich podstawie wyznacza ciepło przemiany.

1.6.2. Ciepło detonacji

Ciepło detonacji kompozycji wybuchowej mierzono za pomocą kalorymetru KL-11 „MIKADO” firmy Precyzja Bydgoszcz. Odlane ładunki badanej kompozycji o średnicy 25 mm i masie ok. 20 g sklejano z pobudzaczem – 5 g pastylką z flegmatyzowanego heksogenu (Nitrochem S.A.) o średnicy 25 mm. Następnie do pobudzacza przykładano zapalnik elektryczny ERG (Nitroerg S.A.) i łączono całość używając przewodów zapalnika. Gotowy ładunek podwieszano we wnętrzu bomby kalorymetrycznej o pojemności 5 dm³ tak, aby znajdował się on dokładnie w jej centrum. Ładunek był inicjowany od dołu. Po skręceniu układu, wewnątrz bomby kalorymetrycznej płukano trzykrotnie argonem (Multax, 5N), po czym wypełniano do ciśnienia 2,0 MPa. Naczynie przenoszono do zbiornika kalorymetru wypełnionego 27 kg wody destylowanej, podłączano elektrody i kondycjonowano przy włączonym mieszadle przez 30 minut, po czym wyzwalano pomiar. Kalorymetr automatycznie rejestruje temperaturę początkową i końcową i na ich podstawie wyznacza ciepło detonacji ładunku. Następnie aby uzyskać ciepło wybuchu badanego materiału, odejmowano uprzednio wyznaczone wartości ciepła dla zapalnika oraz pobudzacza heksogenowego.

1.7. Analiza elementarna

Analiza elementarna jest techniką analityczną pozwalającą na szybkie oznaczanie zawartości w próbce procentowych udziałów wybranych pierwiastków chemicznych. Oznaczenia wykonywano za pomocą analizatora Elementar Vario EL Cube pracującego w trybie CHNS.

Podczas analizy próbka jest spalana w strumieniu tlenu, a następnie powstałe produkty spalania są transportowane w przepływającym gazie nośnym (helu) przez układ dwóch kolumn, w których zachodzą dodatkowe reakcje utlenienia i redukcji. Ich wypełnienia i temperatura są dobrane w taki sposób, aby finalny skład produktów spalania został ujednoczony do cząsteczkowego azotu, dwutlenku węgla, wody oraz dwutlenku siarki. Gazy te (oprócz azotu) są następnie adsorbowane w rurkach z selektywnymi adsorbentami, a następnie sekwencyjnie uwalniane przez podgrzanie i indywidualnie oznaczane za pomocą detektora ciepłno – przewodnościowego (ang. Thermal Conductivity Detector, TCD).

Przed każdym cyklem analiz urządzenie jest kalibrowane za pomocą wzorców zawierających wszystkie oznaczane pierwiastki: sulfanilamidu (Elementar) oraz kwasu sulfanilowego (Sigma-Aldrich). Próbkę o masie 3,5-5 mg były zawijane w łódeczki z folii cynowej. W przypadku próbek mogących wykazywać rozkład w sposób wybuchowy, naważkę zmniejszano do 1-2 mg.

1.8. Wrażliwość na bodźce mechaniczne

Wrażliwością na bodźce mechaniczne materiałów wybuchowych (MW) nazywa się ich zdolność do wybuchowej przemiany pod wpływem określonych oddziaływań mechanicznych, np. uderzenia, tarcia itp. Są to ważne właściwości materiału wybuchowego, ponieważ pozwalają na określenie bezpiecznych warunków jego użytkowania.

Wrażliwością na uderzenie nazywa się najmniejszą energię uderzenia (wyrażoną w J) w próbkę MW znajdującą się pomiędzy dwoma stalowymi walcami, która powoduje przynajmniej jeden przypadek jej rozkładu w sześciu kolejnych próbach. Pomiar wrażliwości

na uderzenie wykonuje się za pomocą urządzeń nazywanych kafarami. Podczas próby wyznacza się masę odważnika oraz wysokość, z której swobodnie spadając, inicjuje rozkład badanego materiału. Próbką o objętości 40 mm³ znajduje się pomiędzy dwoma stalowymi cylinderkami, które umieszcza się w stalowej obudowie. Rezultaty pojedynczej próby ocenia się wizualnie i słuchowo. Jeżeli uderzeniu odważnika w próbkę towarzyszy błysk, huk i/lub występują ślady sadzy na powierzchni cylinderków, uznaje się że rozkład próbki został zainicjowany. Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN 13631-4.

Wrażliwością na tarcie nazywa się najmniejszą wartość siły nacisku (wyrażoną w N), która w trakcie rozcierania badanej próbki pomiędzy dwoma porcelanowymi elementami, powoduje przynajmniej jeden przypadek jej rozkładu w sześciu kolejnych próbach. Pomiar wrażliwości MW na tarcie wykonuje się za pomocą aparatu tarcowego Petersa. Próbkę o objętości ok. 10 mm³ umieszcza się pomiędzy porcelanowym stemplem i porcelanową płytką, które są zamocowane w uchwytach aparatu Petersa. Siłę nacisku stempla można regulować zmieniając masę umieszczonego na ramieniu aparatu odważnika i jego odległość od miejsca zamocowania stempla. Podczas próby płytka (wraz ze znajdującą się na niej próbką) wykonuje jeden ruch posuwisto-zwrotny o długości 1 cm, pod dociskaniem stempla. Rezultaty pojedynczej próby ocenia się wizualnie i słuchowo. Jeżeli rozcieraniu próbki towarzyszy błysk, huk i/lub występują ślady sadzy na powierzchni płytki, uznaje się że rozkład próbki został zainicjowany. Pomiar wykonano zgodnie z normą PN-EN 13631-3.

1.9. Badanie zdolności do detonacji

Detonacja ładunku MW może inicjować wybuchową reakcję w drugim ładunku. Czynniki, które powodują takie zjawisko, jest fala uderzeniowa i/lub gorące produkty wybuchu. W pierwszym przypadku między ładunkiem pobudzającym (donor) i pobudzonym (akceptor) znajduje się inercyjna przegroda, która uniemożliwia oddziaływanie produktów wybuchu, generowanych przez donor, na ładunek akceptora. Natomiast w drugim przypadku ładunek badanego MW jest inicjowany zapalnikiem lub poprzez ładunek pośredni (pobudzac, detonator pośredni).

Podczas testu ładunek badanego MW jest ustawiany na stalowej płytce podpartej stalowym pierścieniem i pobudzany do detonacji. Uznaje się, że jest zdolny do detonacji, gdy w metalowej płytce zostaje wycięty otwór o średnicy równej średnicy badanego ładunku. Brak perforacji, zniekształcenie płytki lub ślady pozostałości badanego materiału na płytce świadczy o braku zdolności do detonacji.

1.10. Gęstość właściwa

Pomiary gęstości końcowych produktów syntez wykonano za pomocą piknometru gazowego AccuPyc II 1340 firmy Micromeritics. Technika ta wykorzystuje przepływ gazu do dokładnego pomiaru gęstości wprowadzonej substancji. Jako medium waporowe zastosowano hel. Próbką, o dokładnie wyznaczonej masie, zamykana jest w szczelnej komorze pomiarowej o znanej objętości, do której wprowadzany jest gaz. Cząsteczki helu, ze względu na małą średnicę, wypełniają pory w cząstkach badanej substancji, nawet o wymiarach na poziomie 0,1 nm. Po osiągnięciu stanu równowagi, aparat rejestruje ciśnienie gazu w komorze, po czym następuje otwarcie zaworu wyrównawczego i rozprężanie helu do komory odniesienia. Ponowny pomiar ciśnienia w komorze pomiarowej pozwala na wyznaczenie objętości

zajmowanej przez badaną substancję. Dzielic masę próbki przez jej objętość aparat automatycznie wyznacza jej gęstość wraz z oszacowaniem niepewności pomiarowej.

1.11. Mikroskopia optyczna

Kształt i rozmiar cząstek heksogenu zastosowanego jako składnika eksperymentalnych kompozycji wybuchowych obserwowano techniką jasnego pola za pomocą mikroskopu Zeiss AXIO LAB A1. Aby poprawić jakość obrazów, stosowano funkcję rozszerzonej głębi ostrości (ang. *Enhanced Depth of Field*, EDF), która na podstawie złożenia wielu zdjęć z różnym ogniskowaniem automatycznie składa obraz wyostrzony w całym obserwowanym obszarze.

1.12. Analiza granulometryczna

Analiza dystrybucji rozmiaru cząstek zastosowanych frakcji heksogenu została przeprowadzona za pomocą analizatora Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec plus. Próbki heksogenu zawieszano w wodzie (z dodatkiem niewielkiej ilości laurylosarkozynianu sodu – środka powierzchniowo czynnego ułatwiającego zwilżanie próbki) za pomocą automatycznego układu dyspergującego. Po osiągnięciu odpowiedniego stężenia dyspersji analiza dokonywana jest na zasadzie pomiaru rozpraszania wiązki lasera, z założeniem sferycznego kształtu badanych cząstek. W trakcie pomiaru stosowano ultradźwięki aby zapobiec sedymentacji cięższych cząstek. Przedział pomiarowy miał zakres 0,08-2000 μm , w ramach którego wyróżnia się 102 pasma. Analizę powtarzano trzykrotnie aby potwierdzić jednorodny rozkład ziarnowy w obrębie próbki każdej z frakcji.

1.13. Metoda Kamleta

Metoda Kamleta [160] jest sposobem inżynierskiego obliczania przewidywanych parametrów wybuchowych materiałów wybuchowych. Bazuje ona na zestawie półempirycznych zależności, które na podstawie podstawowych danych termodynamicznych pozwalają na oszacowanie przybliżonych wartości m. in. prędkości i ciśnienia detonacji dla materiałów wybuchowych o wzorze sumarycznym $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$.

Aby dokonać obliczeń tą metodą, konieczna jest znajomość entalpii tworzenia związku (obliczano ją na podstawie wyników badań kalorymetrycznych) oraz jego gęstość (którą wyznaczano piknometrycznie). Obliczenia rozpoczyna się od wyznaczenia uproszczonego równania rozkładu materiału wybuchowego. Dokonywano tego w oparciu o założenie Brinkly-Wilsona, tj. w związkach o ujemnym bilansie tlenowym (warunek prawdziwy dla większości indywidualnych MW) tlen obecny w cząsteczce najpierw jest zużywany na utlenienie wodoru do wody, następnie węgla do tlenku węgla(II), a finalnie tlenku węgla(II) do tlenku węgla(IV). Jeżeli natomiast tlenu jest zbyt mało, aby doprowadzić do pełnego zgazowania produktów wybuchu, mogą zawierać one również cząsteczkowy węgiel lub nawet wodór.

Oczywiście założenie takie odbiega od rzeczywistego składu produktów wybuchu, jednakże ich jego wyznaczenie jest czasochłonne i skomplikowane (wymaga stosowania tzw. kodów termochemicznych), a w praktyce różnice w uzyskiwanych wynikach nie są drastycznie duże. Uzyskane rezultaty należy jednak traktować jedynie jako wstępną informację na temat potencjalnych parametrów danego związku.

Znając równanie rozkładu, można obliczyć ilość moli produktów gazowych generowanych w rozkładzie 1 g MW – tzw. N_{arb} (1), a także średnią masę cząsteczkową gazowych produktów wybuchu M_{GPW} (2).

$$N_{arb} = \frac{n_{GPW}}{M} \quad (1)$$

$$M_{GPW} = \frac{\sum(n_{GPW} * M_{GPW})}{n_{GPW}} \quad (2)$$

Następnie na podstawie prawa Hessa oblicza się ciepło wybuchu Q_{wyb} (3), przyjmując przy tym założenie, iż ze względu na ekstremalną szybkość procesu detonacji zachodzi on bez zmiany objętości.

$$Q \cong -[\Delta H_f^0(PW) - \Delta H_f^0(MW)] \quad (3)$$

gdzie entalpię tworzenia produktów wybuchu stanowi suma entalpii tworzenia poszczególnych produktów wybuchu (4) pomnożonych przez liczbę moli danego produktu wybuchu generowaną podczas rozkładu 1 mola MW.

$$\Delta H_f^0(PW) = \sum \Delta H_f^0(X) * n(X) \quad (4)$$

Entalpie tworzenia prostych produktów wybuchu są wartościami znanymi i stabilizowanymi (tabela 24). Dla wody powstającej w procesie detonacji przyjmuje się zawsze wartość entalpii tworzenia dla stanu gazowego (pary wodnej). Entalpia tworzenia produktów wybuchu będących pierwiastkami (azot, wodór, węgiel) jest równa 0.

Tabela 24. Wartości entalpii tworzenia najczęściej występujących produktów wybuchu

PW	Wzór chemiczny	M [g/mol]	ΔH_f^0 [kJ/mol]
Dwutlenek węgla	CO ₂	44	-396
Tlenek węgla	CO	28	-110,5
Woda (gaz)	H ₂ O	18	-283

Znając wartości N_{arb} , M_{GPW} i Q_{wyb} , można obliczyć wartość współczynnika Φ (5), przy czym Q_{wyb} należy wyrazić w [cal/g].

$$\Phi = N_{arb} * \sqrt{M_{GPW}} * \sqrt{Q_{wyb}} \quad (5)$$

Następnie stosując wzory (6) i (7) oblicza się prędkość D i ciśnienie detonacji P_{CJ} :

$$D \left[\frac{mm}{\mu s} \right] = A * \sqrt{\Phi} * (1 + B * \rho_0) \quad (6)$$

$$P_{CJ} [kbar] = K * \rho_0^2 * \Phi \quad (7)$$

gdzie ρ_0 – gęstość materiału, a pozostałe współczynniki mają odpowiednio wartości:

$K = 15,58$; $A = 1,01$; $B = 1,30$.

1.14. Pomiar prędkości detonacji metodą czujników zwarciovych

Metoda pomiaru prędkości detonacji za pomocą czujników zwarciovych polega na umieszczeniu w poprzek osi ładunku materiału wybuchowego zestawu czujników wykonanych ze skręconego drutu miedzianego powleczonego cienką warstwą izolującego polimeru. Fala detonacyjna przechodząc przez czujnik niszczy jego izolację zwierając obwód elektryczny. Czujniki są podłączane do elektronicznego miernika czasu, który wyznacza czas pomiędzy wyzwoleniem poszczególnych czujników. Ładunek układa się w bunkrze strzałowym i detonuje. Front fali detonacyjnej przechodząc przez kolejne czujniki powoduje zniszczenie warstwy izolacyjnej przewodów, w wyniku czego następuje zamknięcie obwodu i wyzwolenie miernika. Znając wcześniej dokładne odległości pomiędzy czujnikami, oblicza się następnie prędkość rozchodzenia się fali detonacyjnej w materiale wybuchowym.

Dla zapewnienia ustabilizowania procesu detonacji po pobudzeniu ładunku przed pierwszym czujnikiem umieszcza się tzw. odcinek rozbiegowy o długości odpowiadającej co najmniej dwukrotności średnicy badanego ładunku.

1.15. Pomiar ciśnienia detonacji metodą wgłębienia w płycie stalowej

Zastosowana metoda pomiaru ciśnienia detonacji znana jest pod nazwą „*Plate Dent Test*”. Polega ona pomiarze głębokości zagłębienia powstałego po obciążeniu stalowej płyty detonacją ładunku badanego MW i przeliczeniu tej wartości na ciśnienie przy wykorzystaniu wyznaczonej wcześniej krzywej (zależności) kalibracyjnej. Zależność tę wyznacza się wykorzystując głębokości kraterów powstałych po detonacji ładunków wykonanych z materiałów wybuchowych, których ciśnienia detonacji są dokładnie znane (zmierzone innymi metodami).

W laboratorium ZMW WAT test ten wykonuje się wg następującej metodyki: Ładunek badanego materiału wybuchowego o średnicy 40 mm i wysokości 200 mm detonuje się na stalowej płycie o twardości z przedziału B74 do B-76 w skali Rockwella i wymiarach 152×152×51 mm, osadzonej na stabilnym twardym podłożu. Ładunek jest pobudzany detonatorem z flegmatyzowanego RDX, o masie 30 g i średnicy 40 mm. Głębokość krateru mierzy się głębokościomierzem, poprzez kulkę stalową o dokładnie znanej średnicy. Kulka stacza się w najgłębsze miejsce krateru, co pozwala wyeliminować ewentualne błędy spowodowane niesymetrycznością zagłębienia. Wyznaczona w tych warunkach zależność ciśnienia detonacji (P_{CJ}) od głębokości krateru (h) ma postać:

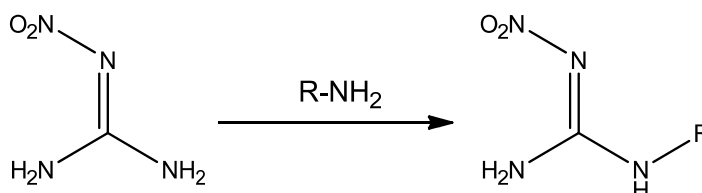
$$P_{CJ} = 3,2455 * h + 0,4274$$

2. Analiza możliwych metod syntezy alkilonitroguanidyn

Bazując na przeglądzie literatury poświęconej syntezie pochodnych nitroguanidyny przedstawionym w części literaturowej można wyróżnić następujące strategie syntetyczne pozwalające uzyskać alkilopochodne nitroguandydny:

2.1. Transaminacja

Ogrzewanie wodnych roztworów nitroguanidyny z dodatkiem alkiloamin lub hydrazyny prowadzi do uzyskania odpowiednio monoalkilonitroguanidyn lub aminonitroguanidyny (rys. 42). Liczba publikacji literaturowych poświęconych tej reakcji jest jednak relatywnie niewielka i brakuje np. wyczerpujących badań na temat możliwości użycia w tej reakcji alkiloamin podstawionych dodatkowymi grupami funkcyjnymi. Z informacji przedstawionych przez Davisa [60] wynika, że jest ona niekompatybilna z alkiloaminami drugorzędowymi (z wyłączeniem N,N-dimetyloaminy) oraz prostymi aminami aromatycznymi. Ponadto publikacje poruszające zagadnienie optymalizacji syntezy aminonitroguanidyny wskazują, iż reakcja ta może być wymagająca pod kątem doboru optymalnych warunków reakcji, gdyż wydajność syntezy ANQ bardzo silnie zależy od ścisłego utrzymywania optymalnego zakresu temperatury. Pomimo tego, transaminacja wydaje się być preferowaną strategią syntetyczną ze względu na prostotę i niski koszt syntezy, a także brak konieczności stosowania toksycznych substratów i rozpuszczalników organicznych. Ponadto przesłanki literaturowe wskazują, iż synteza alkilonitroguanidyn tą metodą pozwala na bezproblemowe powiększenie skali syntezy do wielokilogramowych ilości.



Rys. 42. Schemat syntezy alkilonitroguanidyn metodą transaminacji

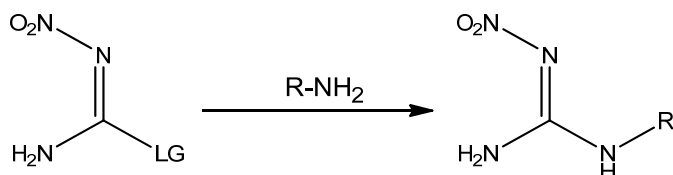
2.2. Nitroguanylowanie

Najczęściej stosowaną w literaturze metodą bezpośredniego otrzymywania podstawionych nitroguanidyn jest reakcja odpowiednich amin z tzw. odczynnikami nitroguanylowującymi (rys. 43). Są to związki, w których ugrupowanie karboksy(nitroimino)aminowe (nitroguanylowe) jest połączone z dobrą grupą odchodzącą. Jako najczęściej spotykane przykłady takich substancji można wymienić N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidynę (MNNQ), S-metylo-N-nitroizotiomocznik (SNTU) oraz 3,5-dimetylo-N-nitro-1-H-pirazolo-1-karboksyimidoamid (DMNPC) (rys. 44).

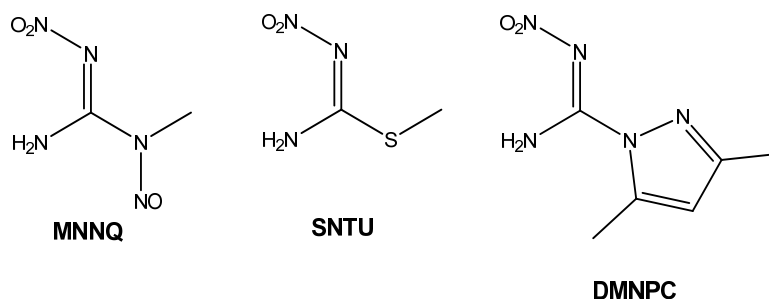
Nitroguanylowaniu ulega szerokie spektrum amin alifatycznych, również tych, w których łańcuch alkilowy zawiera dodatkowe grupy funkcyjne [128, 161]. Również raportowane wydajności można uznać za dość dobre. Ponadto w przypadku MNNQ możliwe jest stosowanie wody jako rozpuszczalnika reakcji. Niestety metoda ta posiada również istotne wady. Odczynniki nitroguanylowujące są substancjami silnie toksycznymi i w większości niedostępnymi komercyjnie. Niektóre z nich w trakcie reakcji generują jako produkt uboczny gaz, co mimo efektywnego przesuwania równowagi reakcji może skutkować spienianiem mieszaniny

reakcyjnej, zwłaszcza przy dużej skali syntezy. Brakuje też informacji literaturowych odnośnie istotnego powiększenia skali syntezy – większość przepisów preparatywnych operuje w skalach do kilkunastu gramów.

Z powyższych powodów, nitroguanylację można uznać za metodę uzupełniającą do preferowanej metody syntezy przez transaminację nitroguanidyny. Może być ona zastosowana w przypadku, gdy wybrana amina okaże się niekompatybilna względem preferowanej strategii syntetycznej.



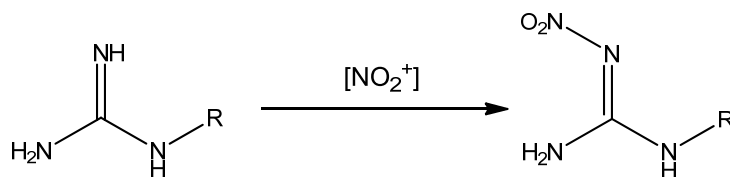
Rys 43. Schemat syntezy pochodnych nitroguanidyny metodą nitroguanylowania (LG oznacza dobrą grupę opuszczającą)



Rys. 44. Przykłady opisanych w literaturze odczynników nitroguanylujących:

2.3. Nitrowanie podstawionych guanidyn

Nitrowanie pochodnych guanidyny w celu uzyskania korespondujących nitroguanidyn (rys. 45) jest klasyczną strategią syntetyczną dla tej klasy związków. Jednakże w praktyce wydaje się, iż w źródłach literaturowych metoda ta jest mniej popularna niż nitroguanylacja. Może wynikać to z faktu, iż odpowiednio podstawione guanidyny, mimo iż czasem dostępne komercyjnie, są relatywnie kosztowne. Natomiast ich samodzielna synteza wymaga wprowadzenia dodatkowego etapu syntetycznego. Ponadto przy ich uzyskiwaniu i oczyszczaniu należy uwzględnić wyższą reaktywność układu guanidynowego, która może sprzyjać zachodzeniu nieprzewidywalnych reakcji ubocznych. Pewną zaletą tej metody może być komercyjna dostępność odczynników do guanylacji (np. siarczanu S-metyloizotiomocznika). Jednakże ze względu na wydłużenie ścieżki syntetycznej względem nitroguanylacji oraz braku wyraźnych przewag tę ścieżkę reakcyjną można traktować raczej jako zapasową względem dwóch pozostałych ścieżek syntetycznych.



Rys 45. Schemat nitrowania guanidyn

3. Synteza alkilnitroguanidyn metodą transaminacji i badanie ich właściwości

Jak zaznaczono w poprzednim rozdziale, preferowaną strategią syntezy alkilopochodnych nitroguanidyny jest transaminacja nitroguanidyny. Metoda ta umożliwia powiększenie skali procesu do wielkości przemysłowych, gdyż bazuje na tanich, komercyjnie dostępnych substratach, środowisko reakcji stanowi woda, nie są także wymagane żadne katalizatory.

Jednakże w publicznie dostępnej literaturze brakuje szczegółowych przepisów preparatywnych bazujących na tej reakcji. Jediną znaną autorowi publikacją poświęconą temu zagadnieniu jest raport [62] opublikowany przez BAE Systems we współpracy z US Army Research Laboratory (ARL), jednakże wszelkie parametry procesowe zostały w nim utajnione.

Pierwszym zadaniem w ramach przygotowania niniejszej pracy było więc dobranie bazowych warunków syntezy alkilnitroguanidyn, a następnie ich optymalizacja w celu uzyskania produktu o wysokiej czystości z wysoką wydajnością. Ze względu na największą ilość wzmianek literaturowych na temat tego związku, jako bazowy układ do prób wstępnych przyjęto n-propylonitroguanidynę (PrNQ).

3.1. Badania wstępne

W publikacji [60] Davis zaproponował metodę syntetyczną polegającą na ogrzewaniu 10% roztworów amin alifatycznych z niewielkim nadmiarem molowym nitroguanidyny, odparowaniu mieszaniny do sucha i ekstrakcji alkilopochodnej bezwodnym etanolem. Niestety w praktyce okazało się, iż otrzymane w ten sposób pochodne są często zanieczyszczone nieprzereagowaną nitroguanidyną, nawet po kilkukrotnym powtórzeniu ekstrakcji. Jednakże analizując informacje przedstawione w raporcie [62] można wywnioskować, iż zwiększenie ilości rozpuszczalnika (wody) ma pozytywny wpływ zarówno na wydajność jak i czystość uzyskanego produktu. Co więcej, jako że przyłączenie łańcucha alkilowego do cząsteczki nitroguanidyny dezaktywuje ją na kolejne podstawienia, powinno więc być możliwe przesunięcie równowagi reakcji w stronę produktu przez zastosowanie niewielkiego nadmiaru molowego aminy.

Na podstawie powyższych hipotez, zaproponowano zmodyfikowane warunki bazowe dla reakcji transaminacji nitroguanidyny. Bazując na pracach Davisa, a także biorąc pod uwagę niską rozpuszczalność nitroguanidyny w niskich temperaturach, jako wyjściową temperaturę wybrano 60 °C. Ilość wody dobrano tak, aby była ona zbliżona do rozpuszczalności nitroguanidyny w temperaturze 60 °C (ok. 12,5 ml wody na 1 g nitroguanidyny). Aby wymusić pełne przereagowanie, oraz skompensować ewentualne straty alkiloaminy wywołane parowaniem, wprowadzano ją w ok. 25% nadmiarze.

W trakcie prób wstępnych zauważono także, że istotny wpływ na powtarzalność uzyskiwanych rezultatów miała morfologia stosowanej nitroguanidyny. W przypadkach gdy substrat zawierał kryształy o dużych rozmiarach, aglomeraty lub zbrylenia, często obserwowano problemy z pełnym jej rozpuszczeniem, co skutkowało zanieczyszczeniem produktu nieprzereagowaną nitroguanidyną. Aby zapewnić możliwie powtarzalne warunki w toku dalszej optymalizacji, opracowano specjalną procedurę przygotowywania substratu.

3.2. Synteza i rekrytalizacja nitroguanidyny

Do zlewki o pojemności 800 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termoparę wprowadzono 250 ml 95% kwasu siarkowego(VI). Następnie za pomocą łaźni wodnej ogrzano kwas do temperatury 35°C i porcjami wprowadzano 250 g azotanu(V) guanidyny (Alfa Aesar). Tempo dozowania regulowano tak, aby utrzymać temperaturę w zakresie 35-40 °C. W razie potrzeby zlewkę zanurzano w łaźni z zimną wodą.

Po zakończeniu dodawania substratu kontynuowano mieszanie w tej samej temperaturze przez 20 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną powoli wylewano do zlewki o pojemności 2000 ml zawierającej 1250 g mieszaniny (1:1) wody z drobno pokruszonym lodem, mieszając całość za pomocą szklanej bagietki. Następowo wytrącenie serowatego osadu NQ, który odsączano na lejku Büchnera, przemywano niewielką ilością lodowatej wody, przenoszono do zlewki 3000 ml i dodawano 2500 ml wody. Po odpowiednim rozprowadzeniu nitroguanidyny, kroplami dodawano 25% wodę amoniakalną do uzyskania pH 7-8. Następnie mieszaninę ogrzewano do temperatury ~98 °C celem rozpuszczenia nitroguanidyny. Jeżeli w gorącym roztworze widoczna była obecność nierozpuszczonych zanieczyszczeń, to dekantowano go do drugiej zlewki. Następnie przykrytą zlewkę pozostawiano do powolnej krystalizacji przez chłodzenie na powietrzu, a następnie w lodówce. Następowo wytrącenie nitroguanidyny w postaci długich igieł, które odsączano, przemywano niewielką ilością lodowatej wody i suszono. Średnia wydajność reakcji (w przeliczeniu na azotan guanidyny) wynosiła 165,40 g (77,6%).

Następnie 120 g wysuszonej, grubokrystalicznej nitroguanidyny umieszczano w reaktorze kulistym o pojemności 2000 ml wyposażonym w mieszadło kotwicowe o wymiarach zbliżonych do średnicy reaktora. Dodawano 1600 ml wody, uruchamiano mieszadło i ogrzewano do temperatury bliskiej wrzenia. Po rozpuszczeniu się nitroguanidyny szybko zmieniano łaźnię na wodno-lodową, zwiększono obroty mieszadła do 300-350 obr/min i jak najszybciej chłodzono do temperatury 15-20 °C. Wytrącony produkt odsączano, pozostawiając jednak w reaktorze twarde zbitki nitroguanidyny, które czasem tworzą się przy ściankach reaktora. Produkt suszono przez noc w suszarce w temperaturze 50 °C, a następnie przesiewano przez sito o rozmiarze oczek 1x1mm. Ze 120 g nitroguanidyny przeciętnie uzyskiwano 92,75 g (77,3%) przesianego, drobnokrystalicznego produktu, który stosowano jako substrat w późniejszych syntezach. Natomiast pozostałe zbrylenia i cząstki o większych rozmiarach zwracano do ponownej rekrytalizacji (rys 46).

Na późniejszym etapie badań potwierdzono również, iż możliwe jest wykorzystanie jako substratu dostępnej w handlu, drobnokrystalicznej nitroguanidyny (produkowanej przez firmę Nitrochem S.A). lub też surowego produktu, który został jedynie zneutralizowany do odczynu obojętnego za pomocą amoniaku i dokładnie odmyty wodą. Nie zaobserwowano znaczących różnic w wydajności reakcji względem nitroguanidyny dwukrotnie rekrytalizowanej, o ile substrat został uprzednio przesiany w celu oddzielenia zbryleń i aglomeratów.



Rys 46. Drobnokrystaliczny przesiew, oraz odsiane zbrylenia i grubokrystaliczna NQ, które należy oddzielić przed reakcją

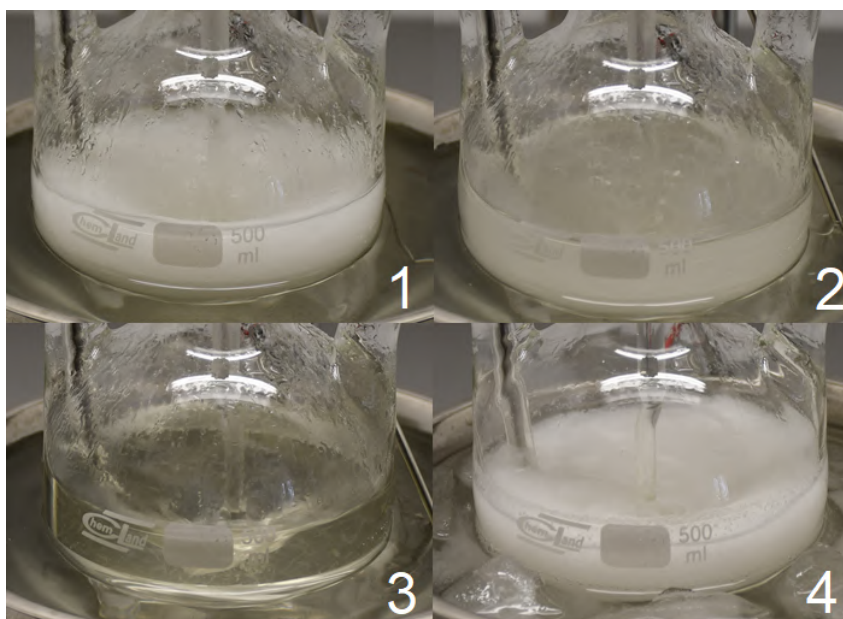
3.3. Optymalizacja warunków reakcji transaminacji

Początkowa procedura syntezy była następująca: w kolbie okrągłodennej o pojemności 500 ml, wyposażonej w mieszadło mechaniczne oraz termometr elektroniczny (o rozdzielczości 0,1 °C) umieszczano 200 ml wody i po uruchomieniu mieszadła dodawano 0,193 mola wybranej alkiloaminy (1,25 ekwiwalentu molowego względem NQ) (tabela 25). Mieszaniu towarzyszy niewielki efekt egzotermiczny, który nie wymaga jednak dodatkowego chłodzenia. Jeżeli dana amina występuje w formie roztworu wodnego, to proporcjonalnie zmniejszono ilość wody aby zachować stałe stężenie w obrębie serii eksperymentów.

Następnie wprowadzano 16 g (0,154 mol) drobnokrystalicznej nitroguanidyny, po czym zanurzano kolbę w uprzednio ogrzanej łaźni wodnej, i doprowadzano do danej temperatury tak szybko jak to tylko możliwe. Po jej osiągnięciu mieszaninę reakcyjną kondycjonowano przez określony czas. Na tym etapie temperatura była w miarę możliwości utrzymywana w zakresie ± 1 °C. W miarę postępu reakcji następowało klarowanie się mieszaniny reakcyjnej. Zwykle w ciągu 10-15 minut przechodziła ona w klarowny roztwór, co pozwalało na wizualne monitorowanie postępu reakcji (rys. 47). Po zakończeniu okresu kondycjonowania, łaźnię wodną zamieniano na wodno-lodową i ochładzano mieszaninę reakcyjną do temperatury < 5 °C, co powodowało wytrącenie produktu. Był on odsączany pod próżnią na lejku Büchnera, przemywany minimalną ilością lodowatej wody i suszony.

W większości przypadków możliwe było także uzyskanie dodatkowej porcji produktu przez ok. 10-krotnie zatężenie przesącza na wyparce próżniowej i jego ochłodzenie do temperatury < 5 °C. Porcja ta cechuje się czystością zbliżoną do pierwszej partii, i może zostać do niej dołączona, co zwiększa sumaryczną wydajność reakcji o 5-10%.

Czystość każdej zsyntezowanej partii kontrolowano za pomocą analizy elementarnej. Ponadto uzyskanie każdej z pochodnych potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektroskopii w podczerwieni.



Rys. 47. Etapy reakcji transaminacji: 1 – zawiesina NQ w wodnym roztworze aminy, 2 – ogrzewana mieszanina stopniowo klaruje się, 3 – klarowny roztwór, 4 – wytrącenie produktu po schłodzeniu

Tabela 25. Lista stosowanych alkiloamin

Substrat	CAS	Dostawca	Stężenie/czystość	T _{wrz} [°C]	pKa ^[a]
Metyloamina	74-89-5	Sigma-Aldrich	R-r 40% w H ₂ O	-6,3	10,66
Etyloamina	75-04-7	Sigma-Aldrich	R-r 66,0-72,0% w H ₂ O	16,6	10,80
1-Propyloamina	107-10-8	Sigma-Aldrich	≥99,0%	48	10,71
2-Propyloamina	75-31-0	Sigma-Aldrich	≥99,5%	34-35	10,63
Alliloamina	107-11-9	ABCR	98%	53	9,49
N,N-Dimetyloamina	124-40-3	Acros Organics	R-r 40% w H ₂ O	7	10,73
1-Butyloamina	109-73-9	Acros Organics	99+%	78	10,78

^[a] sprzężonego kwasu

3.3.1. n-Propylonitroguanidyna

Ze względu na dużą liczbę możliwych do optymalizacji parametrów, a także licznosc pochodnych, zdecydowano się na przeprowadzenie pełnej optymalizacji dla jednej pochodnej i następnie zweryfikowanie i ewentualną modyfikację warunków dla pozostałych pochodnych. Wybrano n-propylonitroguanidynę, ponieważ związek ten ze względu na temperaturę topnienia jest najbardziej perspektywnym składnikiem topliwych materiałów wybuchowych. Dodatkowo, względnie wysoka temperatura wrzenia n-propyloaminy ogranicza prawdopodobieństwo wystąpienia problemów związanych ze stratami aminy na skutek parowania.

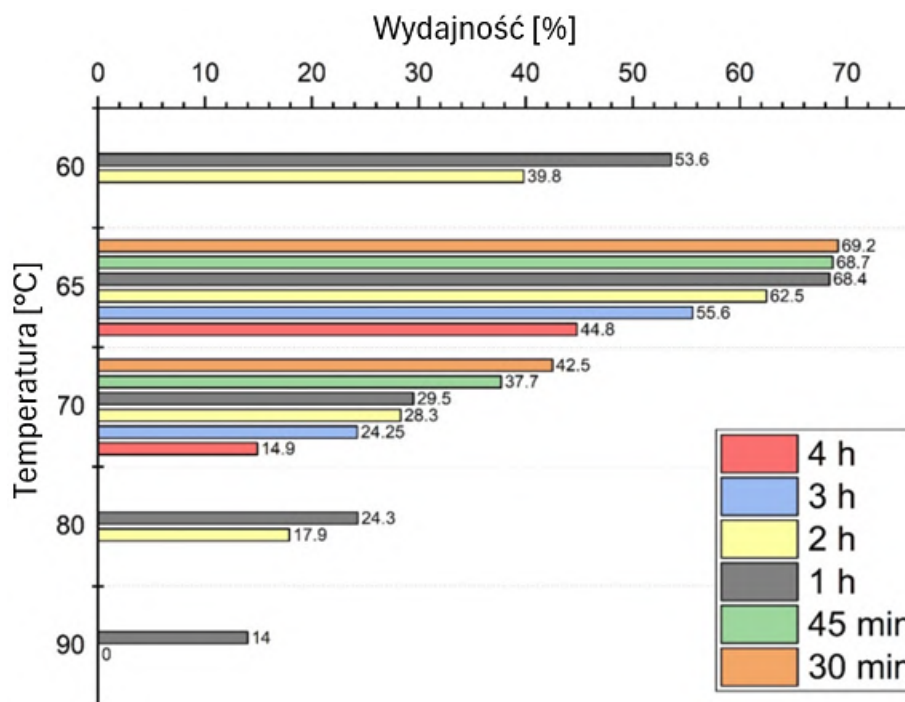
3.3.1.1. Optymalizacja warunków syntezy PrNQ

Aby określić optymalne warunki dla syntezy PrNQ, przeprowadzono szereg eksperymentów zmieniając temperaturę i czas kondycjonowania.

Początkowo syntezy prowadzono w zakresie temperatur 60-90 °C z przyrostem co 10 °C, kondycjonując przez 1 lub 2 godz. Najlepsze wydajności uzyskano w temperaturze 60 °C, lecz w tych warunkach obserwowano trudności w osiągnięciu pełnego rozpuszczenia NQ, co potencjalnie może ograniczyć powtarzalność eksperymentów. Jako że problem ten nie występował w wyższych temperaturach, zdecydowano się przeprowadzić dodatkową serię eksperymentów w temperaturze 65 °C. Pozwoliło to na rozwiązanie problemów z rozpuszczalnością nitroguanidyny, a także uzyskanie najwyższych wydajności w całym cyklu optymalizacji.

Dodatkowo, dla temperatur 65 i 70°C zbadano także wpływ skrócenia i wydłużenia czasu reakcji na wydajność. W tym celu mieszaninę reakcyjną kondycjonowano przez 15, 30, 45 minut, oraz 3 lub 4 godziny. Jednakże okazało się, że zbyt krótki czas kondycjonowania również jest niepożądany – mimo, iż po 15 minutach nitroguanidyna uległa już całkowitemu rozpuszczeniu, wytrącony po ochłodzeniu produkt był zanieczyszczony nieprzereagowanym substratem (świadczy to o tym, że reakcja biegnie w roztworze, a zupełne rozpuszczenie NQ nie stanowi dowodu jej zakończenia). Z tego powodu wyniki te nie zostały uwzględnione w podsumowaniu. Prowadząc reakcję w 65 °C przez 30 min. uzyskano czysty produkt z największą wydajnością (niemal 70%). Wydłużenie czasu reakcji do 1 godz. nie powodowało istotnych zmian wydajności, dopiero gdy reakcję prowadzono przez 2 lub więcej godzin część produktu ulegała rozkładowi. Niekorzystne jest też prowadzenie syntezy PrNQ w temperaturze wyższej od 65 °C. W 70 °C maksymalna wydajność wynosiła zaledwie ok. 42%, pomimo tego że reakcja była prowadzona tylko przez 15 min.

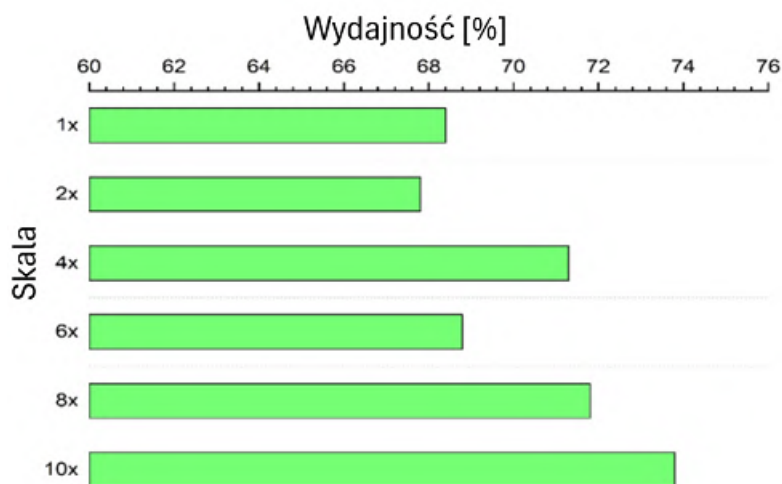
Podsumowanie wyników badań optymalizacyjnych przedstawiono na rysunku 48. Na ich podstawie za optymalne warunki uznano temperaturę 65 °C, czas kondycjonowania 1 godz. i stosunek molowy aminy do NQ 1,25:1.



Rys. 48. Wyniki badań optymalizacyjnych warunków syntezy PrNQ

3.3.1.2. Powiększenie skali

Po dobraniu temperatury i czasu reakcji zapewniających największą wydajność, zbadano wpływ powiększenia skali syntezy na wydajność. Stopniowo powiększono skalę 2, 4, 6, 8 i 10-krotnie. Okazało się, że nawet przy 10-krotnym powiększeniu skali reakcja przebiega w podobnym tempie. Co więcej, zaobserwowano kilkuprocentowy wzrost wydajności. Rezultaty powiększenia skali syntezy PrNQ przedstawiono na rysunku 49.



Rys. 49. Wydajność syntezy PrNQ w powiększonej skali

3.4. Optymalizacja warunków syntezy innych alkilnitroguanidyn

Po ustaleniu optymalnych warunków syntezy PrNQ, przebadano ich efektywność dla sześciu innych alkilopochodnych. Każdy związek testowano najpierw w zoptymalizowanych warunkach bazowych, a gdy skutkowały one uzyskaniem zanieczyszczonego produktu, wprowadzano modyfikacje aby wymusić pełne przereagowanie przy zachowaniu możliwie wysokiej wydajności.

3.4.1. Etylonitroguanidyna (EtNQ) i n-butylnitroguanidyna (BuNQ)

Warunki reakcji zoptymalizowane dla PrNQ dobrze sprawdziły się również w syntezie pochodnych etylowej i n-butyłowej. Synteza przebiegała podobnie, jednakże w przypadku BuNQ zaobserwowano tendencję tego związku do wytrącania się w formie twardych grudek, z których dość trudno było w pełni odsączyć roztwór poreakcyjny. Z tego powodu surowy produkt po lekkim podsuszeniu każdorazowo rekrytalizowano z 96% etanolu.

3.4.2. Izopropylonitroguanidyna (i-PrNQ) i allilonitroguanidyna (AllNQ)

Syntezy pochodnych allilowej i izopropylowej prowadzone w warunkach zoptymalizowanych dla PrNQ skutkowały uzyskaniem produktów istotnie zanieczyszczonych nieprzereagowaną nitroguanidyną. Aby uzyskać czysty produkt, w obu przypadkach konieczne okazało się zwiększenie stężenia aminy – w przypadku alliloaminy do 2 ekwiwalentów molowych, a w przypadku izopropylaminy do 2,5 ekwiwalentu. Ponadto w przypadku i-PrNQ niezbędne było także wydłużenie czasu reakcji – po godzinie kondycjonowania stopień przereagowania oszacowano na ok. 93%, a czysty produkt uzyskano dopiero po 2 godzinach.

3.4.3. N,N-dimetylonitroguanidyna (DMeNQ)

W przypadku N,N-dimetyloaminy zaobserwowano znaczący spadek aktywności w reakcji – jest to prawdopodobnie wynikiem zawady przestrzennej wprowadzanej przez dodatkowy fragment alkilowy. Aby otrzymać czysty produkt konieczne okazało się zwiększenie zarówno stężenia aminy (do 2 ekwiwaleńców molowych) jak i temperatury (do 75 °C). Niestety, w tych warunkach zaobserwowano znaczny spadek wydajności reakcji, choć przy zachowaniu krótkiego czasu kondycjonowania (40 do 60 minut), wciąż można uzyskać tą metodą użyteczne ilości DMeNQ. W przeciwieństwie do pozostałych pochodnych, osad uzyskany przez zatężanie przesączu był zanieczyszczony nieprzereagowaną nitroguanidyną i produktami ubocznymi, które w praktyce nie mogą być oddzielone. Z tego powodu w przypadku tej pochodnej nie jest możliwe uzyskanie dodatkowej porcji produktu z przesączu poreakcyjnego.

3.4.4. Metylonitroguanidyna (MeNQ)

Pochodna metylowa okazała się jedyną, której otrzymanie okazało się niemożliwe zarówno w warunkach zoptymalizowanych dla PrNQ jak i po próbach wprowadzenia modyfikacji wybranych parametrów. We wszystkich przypadkach po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wytrącała się jedynie część nieprzereagowanej nitroguanidyny, nie udało się również wydzielić MeNQ z zatężonego przesączu. Aby zweryfikować, czy rezultat ten nie jest związany z wysoką lotnością metyloaminy, reakcję przeprowadzono także w szczelnie zamkniętym stalowym autoklawie (z wkładką teflonową), jednakże ponownie uzyskano wyłącznie nieprzereagowaną nitroguanidynę. Opisanie w literaturze metody, w których metyloamina jest wydzielana z rozpuszczonego w mieszaninie reakcyjnej chlorowodoru przez alkalizację środowiska także okazały się nieskuteczne.

Jednakże po ponownej analizie literatury, efektywna okazała się być alternatywna metoda syntezy MeNQ opisana w patencie DE 10000891A1. Wyglądała ona następująco: w kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną sporządzano zawiesinę 52 g (0,5 mol) drobnokrystalicznej nitroguanidyny w 88 ml wody, i ochładzano do ok. 5 °C. Następnie wprowadzano 59 g 40% roztworu metyloaminy (0,75 mol; 1,5 ekwiwalentu molowego) i ponownie ochładzano do 5 °C. Po osiągnięciu tej temperatury, powolnym strumieniem dodawano 24,8 g 20% roztworu kwasu siarkowego(VI). Reakcja zachodzi z wydzielaniem ciepła, więc temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrastała o 10-15 °C. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano do 25 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 8 godz., po czym schładzano do 5 °C, odsączano osad pod próżnią, przemywano 50 ml lodowatej wody i suszono. Mimo, iż w tych warunkach reakcja biegnie w układzie dwufazowym (zawiesina nie ulega pełnemu wyklarowaniu), uzyskany produkt cechuje się wysoką czystością, a uzyskiwane wydajności każdorazowo przekraczały 75%.

Co ciekawe, próby uzyskania w identycznych warunkach pochodnych n-propylowej i N,N-dimetylowej zakończyły się niepowodzeniem, a odsączone produkty zawierały wyłącznie nieprzereagowaną nitroguanidynę. Taka anomalna reaktywność metyloaminy jest trudna do wyjaśnienia, i prawdopodobnie wynika z jej indywidualnych właściwości.

3.5. Podsumowanie wyników optymalizacji

Wszystkie badane alkilnitroguanidyny poza MeNQ mogą być uzyskane metodą transaminacji w dość podobnych warunkach. Zastosowanie niewielkiego nadmiaru aminy okazało się być efektywnym sposobem wymuszenia całkowitego przereagowania w przypadku pochodnych o nierozgałęzionym, nasyconym łańcuchu alkilowym (EtNQ, PrNQ, BuNQ). Jednakże w przypadku obecności zawady przestrzennej w otoczeniu grupy aminowej (np. sztywnego, nienasyconego łańcucha alkilowego, jego rozgałęzienia bądź podstawienia kilkoma grupami alkilowymi), konieczne jest zmodyfikowanie warunków reakcji aby zapewnić uzyskanie czystego produktu.

Analizując rezultaty przeprowadzonej dla PrNQ optymalizacji można zauważyć pewne podobieństwo do syntezy N-amino-N'-nitroguanidyny [126], co może sugerować podobny mechanizm reakcji. Jednakże alkilowanie wymaga nieco wyższej temperatury i dłuższego czasu reakcji niż w przypadku reakcji NQ z hydrazyną.

Podsumowanie warunków reakcji prowadzących do uzyskania produktów o wysokiej czystości oraz wydajności syntez zostały zestawione w tabeli 26.

Tabela 26. Zestawienie zoptymalizowanych warunków reakcji transaminacji dla poszczególnych alkilnitroguanidyn

Pochodna	Mol. Ekw aminy	T [°C]	Czas reakcji [godz.]	Wydajność [%]	Oszac. czystość [%]
MeNQ	1,5	25	8	78,3	>99
EtNQ	1,25	65	1	66,0	>99
PrNQ	1,25	65	1	68,4	>99
BuNQ	1,25	65	1	60,8	>99
AllNQ	2	65	1	57,9	98
i-PrNQ	2,5	65	2	41,6	97
DMeNQ	2	75	1	30,6	98

3.6. Rekrytalizacja alkilnitroguanidyn

Jak zaznaczono wcześniej, po dobraniu odpowiednich warunków reakcji większość zbadanych alkilopochodnych nitroguanidyny cechuje się czystością pozwalającą na bezpośrednie ich zastosowanie. Jednakże, jeżeli konieczna jest wyższa czystość, można przeprowadzić dodatkowo proces rekrytalizacji z rozpuszczalnika organicznego. Dobre rezultaty uzyskano używając etanolu lub (w przypadku zbyt niskiej rozpuszczalności danej pochodnej) jego mieszanin z wodą. W tabeli 27 zestawiono listę indywidualnie dobranych rozpuszczalników, które pozwalają na efektywne oczyszczenie każdej z pochodnych w skali kilkudziesięciu – kilkuset gram.

Tabela 27. Rozpuszczalniki umożliwiające efektywną rekrytalizację alkilonitroguanidyn

Pochodna	Rozpuszczalnik	Stęż./proporcja (v/v)	Objętość [ml/g]
MeNQ	EtOH/H ₂ O	9:1	6
EtNQ	EtOH/H ₂ O	3:1	5
PrNQ	EtOH/H ₂ O	9:1	4
BuNQ	EtOH	96%	4,5
AllNQ	EtOH/H ₂ O	2:1	5
i-PrNQ	EtOH	96%	6
DMeNQ	EtOH/H ₂ O	6:4	5

3.7. Badania właściwości uzyskanych związków

Po opracowaniu efektywnych metod syntezy alkilonitroguanidyn przystąpiono do badań podstawowych właściwości tych związków. Rozpoczęto je od potwierdzenia czystości otrzymanych materiałów za pomocą analizy elementarnej oraz szeregu uzupełniających się technik spektroskopowych (spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia Ramana). Następnie przystąpiono do określenia właściwości kluczowych dla bezpieczeństwa, takich jak wrażliwość na bodźce mechaniczne, a także stabilność termiczną. W finalnym etapie wyznaczono właściwości istotne z punktu widzenia parametrów energetycznych – gęstość rzeczywistą kryształów (techniką piknometrii helowej), a także ciepło spalania i entalpię tworzenia (metodą kalorymetryczną). Znając wartości tych parametrów, dokonano także oszacowania przybliżonych parametrów detonacyjnych alkilonitroguanidyn za pomocą metod obliczeniowych (metoda Kamleta).

3.7.1. Charakteryzacja spektroskopowa

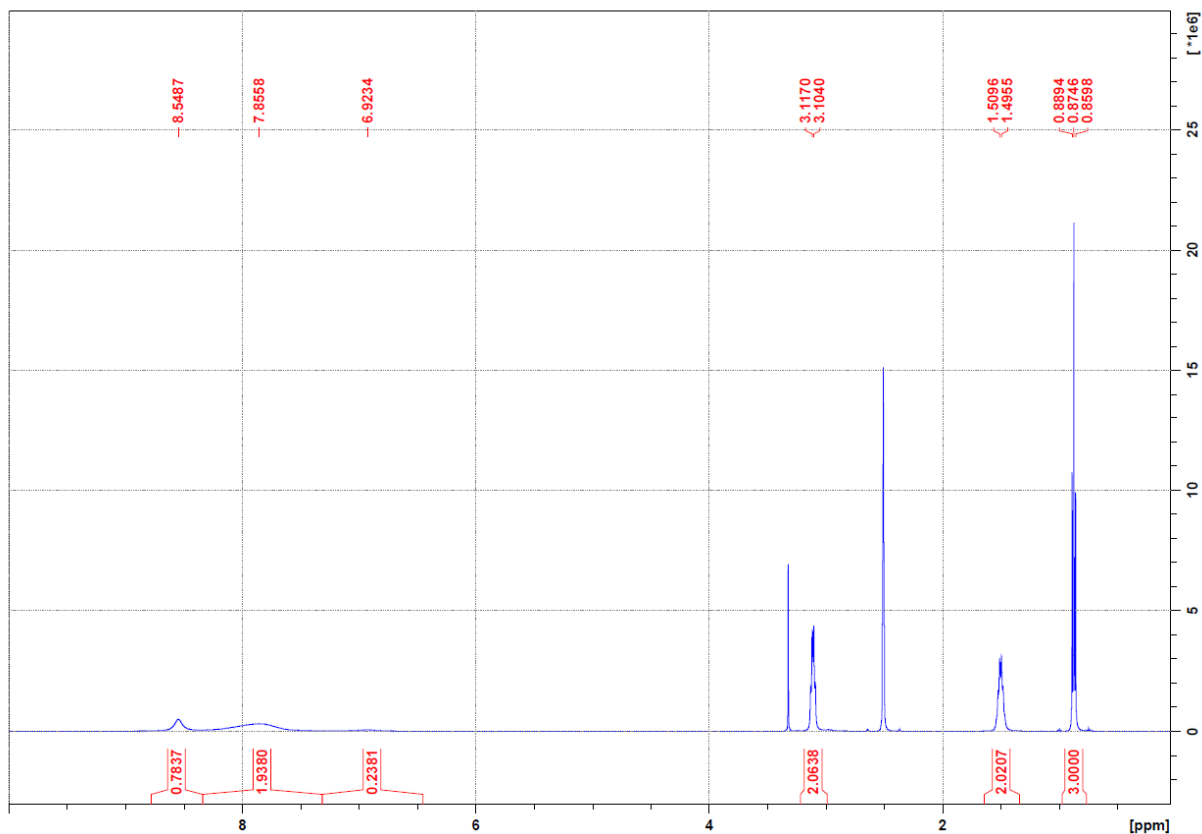
Aby potwierdzić uzyskanie docelowych związków, a także ocenić ich czystość wykorzystano szereg komplementarnych technik spektroskopowych.

3.7.1.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

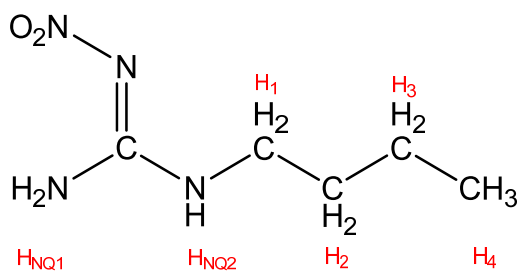
Dla każdego związku rejestrowano widma ¹H i ¹³C, a w przypadkach, gdzie poprawne przypisanie sygnałów do struktury było utrudnione – także widma heterokorelacyjne (HSQC). Ze względu na duże wymiary graficznych form widm, w niniejszej pracy zaprezentowane zostaną tylko pojedyncze ich przykłady (Rys. 50 i 52), natomiast komplet jest zamieszczony w suplemencie (Rys. S1-S15).

Szczegółowe przypisania sygnałów pochodzących od protonów w badanych alkilonitroguanidynach zestawiono w tabeli 28 (wraz z objaśniającym schematem – rys. 51). Jak widać najwyższą wartością przesunięcia chemicznego, na poziomie 8,3-8,7 ppm wykazują protony grupy aminowej połączonej z łańcuchem alkilowym. Niepodstawiona grupa aminowa wykazuje nieco niższe przesunięcie, rzędu 7,85-8,3 ppm. Protony łańcucha alkilowego wykazują mniejsze przesunięcia, a ich wartość maleje w kierunku terminalnego atomu węgla. Wyjątek stanowi jedynie pochodna allilowa, gdzie na skutek odekranowania generowanego przez sprzężenie π -elektronowe wiązania podwójnego największe przesunięcie wykazują atomy wodoru związane z drugim i trzecim atomem węgla.

Poza sygnałami pochodzącymi od badanych związków, na widmach można zidentyfikować także sygnał o przesunięciu 2,5 ppm, pochodzący od reszkowych protonów występujących w rozpuszczalniku (DMSO-d₆). W niektórych przypadkach występują także słabe sygnały o przesunięciu 2,76 ppm i 3,4 ppm, pochodzące odpowiednio od grupy hydroksylowej etanolu oraz wody, które w śladowych ilościach mogły zostać zaokludowane w kryształach podczas rekrystalizacji.



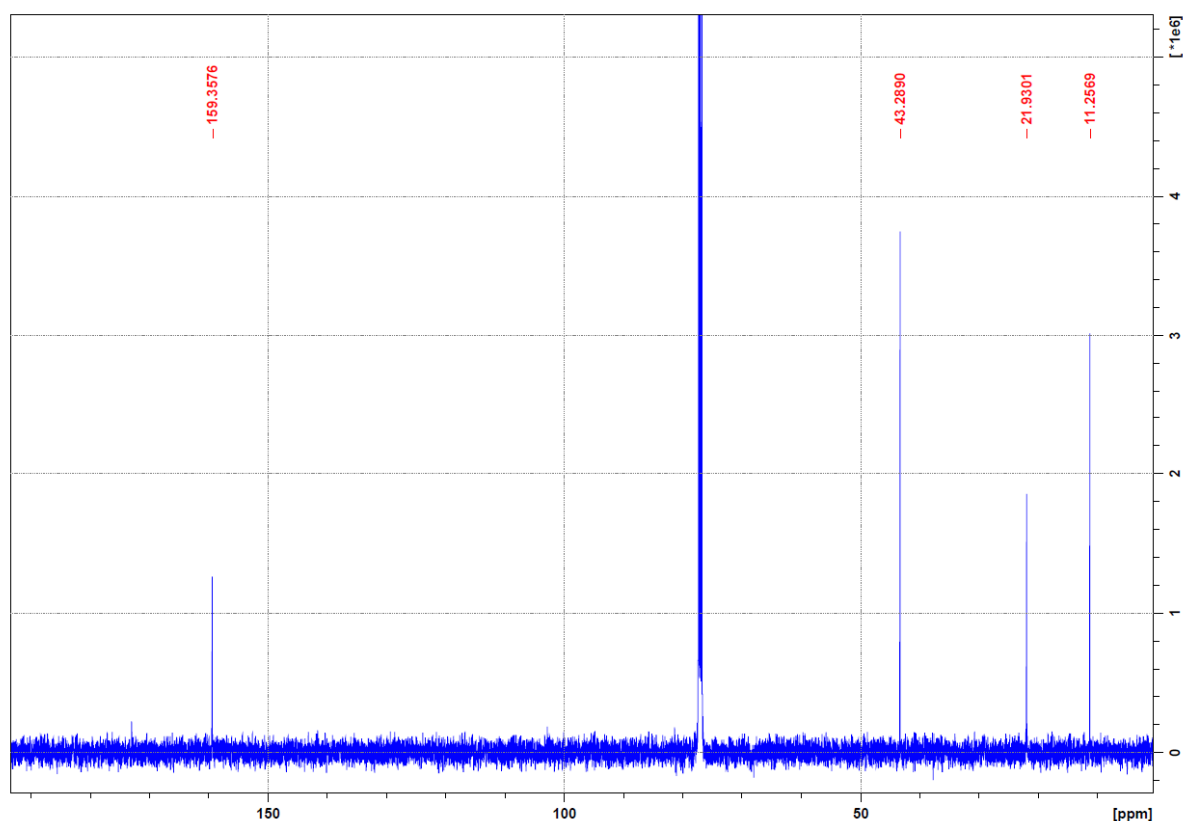
Rys. 50. Przykładowe widmo ¹H-NMR (zarejestrowane dla PrNQ)



Rys. 51. Schemat numeracji atomów wodoru przyjętej w tabeli 28

Tabela 28. Przypisania sygnałów o poszczególnym przesunięciu chemicznym do protonów badanych alkilnitroguanidyn

Pochodna	H _{NO1} [ppm]	H _{NO2} [ppm]	H ₁ [ppm]	H ₂ [ppm]	H ₃ [ppm]	H ₄ [ppm]
n-BuNQ	7,85	8,52	3,15	1,46	1,30	0,88
n-PrNQ	7,90	8,53	3,11	1,50	0,87	-
i-PrNQ	7,84	8,33	3,77	1,11	-	-
AllNQ	7,86	8,68	3,82	5,81	5,14	-
EtNQ	7,86	8,51	3,18	1,09	-	-
DMeNQ	8,30	-	2,96	-	-	-
MeNQ	7,84	8,58	1,05	-	-	-

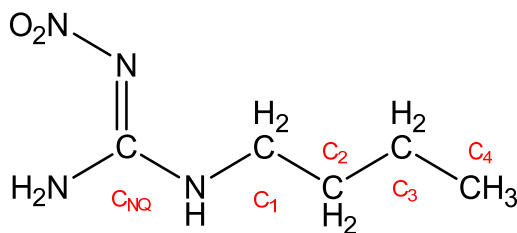


Rys. 52. Przykładowe widmo ¹³C-NMR (PrNQ)

Zestawienie przyporządkowań sygnałów na widmach ¹³C-NMR badanych alkilnitroguanidyn zestawiono w tabeli 29 (wraz z objaśniającym rysunkiem 53). Jak widać najwyższą wartość przesunięcia, na poziomie 158,7-160,6 ppm wykazuje atom węgla obecny w ugrupowaniu guanidynowym. Atomy węgla w łańcuchu alkilowym wykazują znacznie niższe wartości przesunięć, które maleją w kierunku terminalnego atomu węgla. Wyjątek stanowi jedynie pochodna allilowa, gdzie silne odekranowanie powstałe na skutek obecności sprzężenia π -elektronowego wiązania podwójnego sprawia, że wyższe wartości przesunięć chemicznych mają atomy drugi (133,65 ppm) i trzeci (116,34 ppm).

Oprócz sygnałów pochodzących od badanych związków, na widmach ¹³C-NMR można zidentyfikować także multiplet o przesunięciu 40 ppm, pochodzący od rozpuszczalnika (DMSO-d₆). W niektórych przypadkach obecne są także bardzo słabe sygnały o przesunięciach

18,9 ppm i 56,5 ppm pochodzące od śladowych ilości etanolu zaokludowanego w kryształach podczas rekrytalizacji.



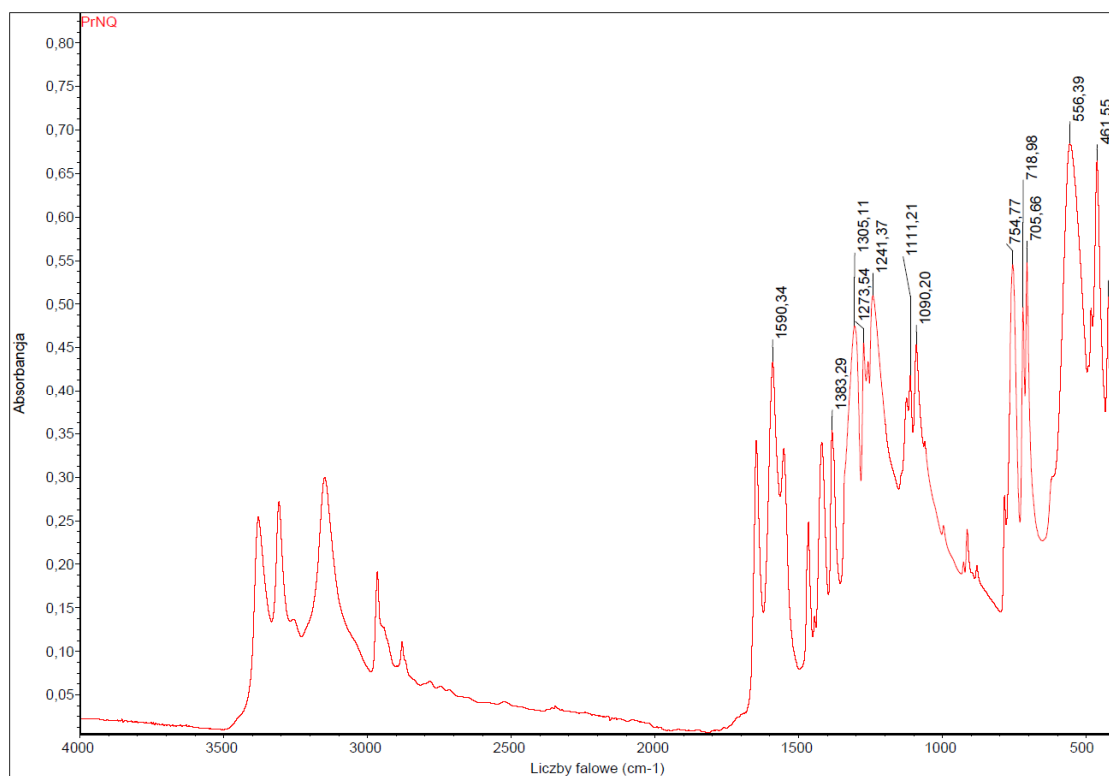
Rys. 53. Schemat numeracji atomów węgla przyjętej w tabeli 29

Tabela 29. Przypisania sygnałów o poszczególnym przesunięciu chemicznym do atomów węgla badanych alkilnitroguanidyn

Pochodna	C _{NQ} [ppm]	C ₁ [ppm]	C ₂ [ppm]	C ₃ [ppm]	C ₄ [ppm]
n-BuNQ	159,79	40,83	30,69	19,85	14,00
n-PrNQ	159,80	42,74	22,06	11,50	-
i-PrNQ	158,76	42,97	22,55	-	-
AllNQ	159,74	43,09	133,65	116,34	-
EtNQ	159,58	36,03	14,36	-	-
DMeNQ	159,19	37,76	-	-	-
MeNQ	160,62	28,32	-	-	-

3.7.1.2. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)

Ze względu na licznosc i objętość grafik, w pracy zamieszczono jedynie przykładowe widmo dla jednej z alkilnitroguanidyn (Rys. 54), natomiast komplet danych został zamieszczony w załączniku do pracy (rys. S32- S39).



Rys. 54. Widmo absorpcyjne PrNQ w podczerwieni zarejestrowane techniką ATR-FTIR

Przyporządkowanie liczb falowych stanowiących maksimum pików absorpcyjnych do odpowiadających im drgań molekuł alkilonitroguanidyn zostało przedstawione w tabeli 30. Analizując od zakresu najwyższych energii, w zakresie ok. 3400-3250 cm^{-1} występują dwa pasma pochodzące od drgań rozciągających N-H w pierwszorzędowej grupie aminowej, oraz poszerzone pasmo ok. 3200-3000 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających grupy aminowej połączonej z łańcuchem alkilowym (nie występuje w pochodnej N,N-dimetylowej). Pasma absorpcji pochodzące od układu nitroguanidynowego można zaobserwować przy 1650-1630 cm^{-1} (drgania rozciągające C=N grupy iminowej), 1590-1580 cm^{-1} (drgania asymetryczne N=O grupy nitrowej), oraz 1300-1270 cm^{-1} (drgania symetryczne grupy nitrowej). Natomiast drgania fragmentów alkilowych dają pasma absorpcji w zakresie 2970-2930 cm^{-1} i 2930-2880 cm^{-1} (drgania rozciągające asymetryczne i symetryczne C-H). W przypadku pochodnych o dłuższym łańcuchu węglowym ($n > 1$), występują także pasma 1470-1450 cm^{-1} (drgania deformacyjne grup metylenowych w płaszczyźnie) oraz 700 cm^{-1} (drgania wahadłowe grup metylenowych).

W przypadku pochodnej allilowej w zakresie 1680-1600 cm^{-1} charakterystycznym dla drgań rozciągających C=C następuje nakładanie się pasm z drganiami rozciągającymi grupy iminowej, utrudniając bezpośrednio potwierdzenie obecności wiązania podwójnego. Natomiast możliwe jest zaobserwowanie pasm 980 i 916 cm^{-1} , które odpowiadają drganiom wachlarzowym C-H grupy winylowej.

Tabela 30. Przypisania pasm absorpcji w podczerwieni o poszczególnych liczbach falowych do odpowiednich drgań w molekułach alkilonitroguanidyn

Rodzaj drgania	Liczba falowa [cm^{-1}]						
	MeNQ	EtNQ	PrNQ	i-PrNQ	BuNQ	AllNQ	DMeNQ
Rozciągające N-H aminy I-rzęd.	3411	3385	3379	3390	3384	3383	3395
	3223	3302	3308	3291	3306	3299	3257
Rozciągające N-H aminy II-rzęd.	3113	3203	3149	2971	3152	3150	-
Rozciągające asym. C-H alkil.	2933	2990	2965	2971	2960	2986	-
Rozciągające sym. C-H alkil.	2890	2946	2879	2937	2874	2937	2938
Rozciągające C=N (imino)	1637	1656	1647	1645	1647	1634	1633 (D)
Asymetryczne N=O nitro	1594	1597	1590	1594	1591	1593	1582
Deformacyjne CH ₂ w płaszcz.	-	1463	1465	1463	1468	1450	-
Symetryczne N=O nitro	1275	1291	1305	1308	1313	1292	1290
Wachlarzowe C-H winylo	-	-	-	-	-	980	-
	-	-	-	-	-	916	-
Wahadłowe CH ₂ alkil.	-	703	705	704	704	699	-

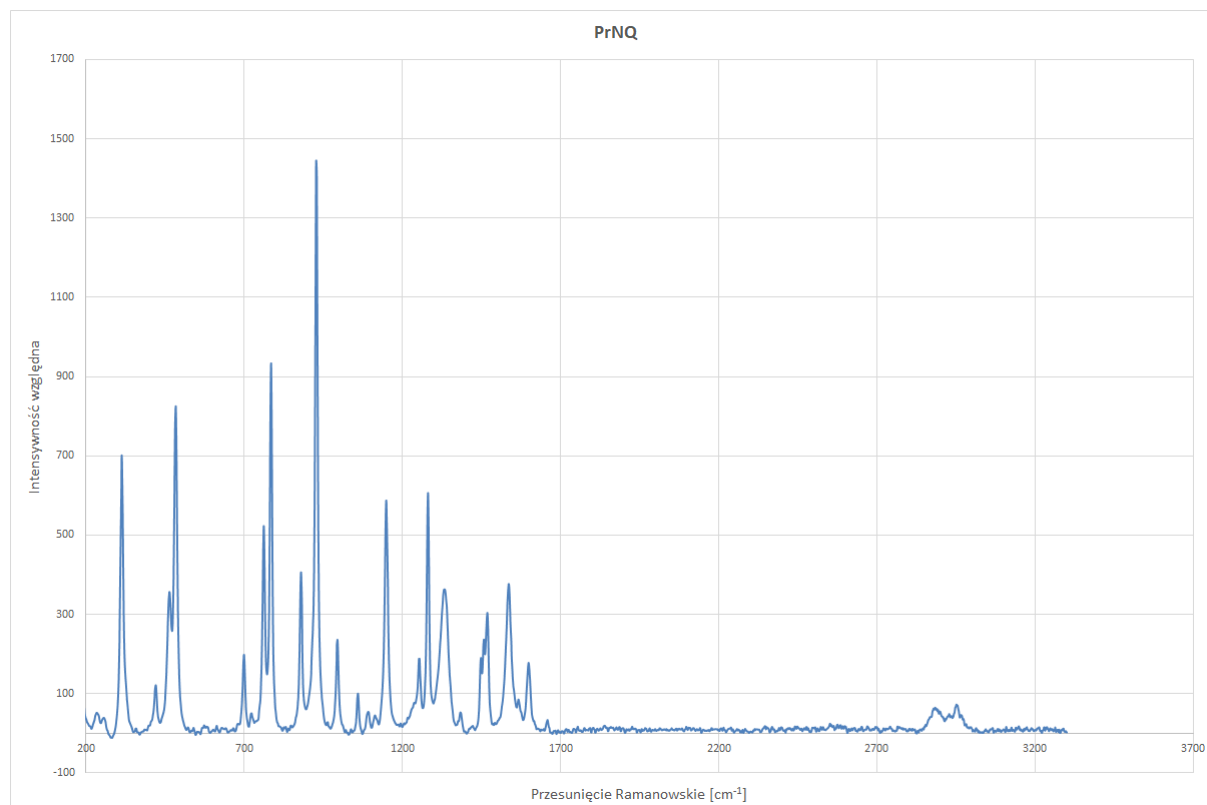
(D) – wartość uzyskana po przeprowadzeniu operacji dekonwolucji nakładających się pików

3.7.1.3. Spektroskopia Ramana (SR)

Widma ramanowskie stanowią uzupełnienie pomiarów techniką FTIR opisanych w poprzednim rozdziale. Umożliwiają one bowiem dokładniejszy wgląd przede wszystkim w obszar drgań o niższych energiach, w którym na widmie absorpcji w podczerwieni często następuje wzajemne nakładanie się wielu sygnałów.

Ze względu na licznosc i objętość widm w ich graficznej postaci, w pracy zamieszczono jedynie jeden przykład (Rys. 55). Komplet widm został zamieszczony w załączniku do pracy

(rys. S47-S53). Natomiast zestawienie przyporządkowań maksimów pików do poszczególnych drgań w molekułach zestawiono w tabeli 31.



Rys. 55. Widmo ramanowskie n-propylonitroguanidyny (PrNQ)

Tabela 31. Przypisania maksimów pików w widmach Ramana do odpowiednich drgań w cząsteczkach alkonitroguanidyn

Liczby falowe odpowiadające poszczególnym drganiom [cm ⁻¹]							
	MeNQ	EtNQ	PrNQ	i-PrNQ	AllNQ	BuNQ	DMeNQ
nożycowe C-C-C w płaszc.	-	-	314	296	296	317	-
deform/skręc NH/NH ₂	406	406	422	434	409	427	427
zginające C-N w płaszc.	465	465	485	485	485	476	449
Deform. N-C-N poza płaszc.	682	682	701	699	699	699	638
kołyszące nitroimino poza płaszc.	767	767	763	765	765	752	755
CH ₂ wachadłowe	-	?	786	786	786	778	-
Wachadłowe NH ₂	947	947	996	980	980	984	949
Rozciąganie N-H drugorzęd. amin	1172	1172	1150	1164	1164	1148	-
wachlarzowe CH ₂	-	?	1333	1324	1324	1326	-
zginające CH ₃	1460	1460	1469	1462	1462	1471	1469
zginające CH ₂	-	?	1537	1542	1542	1539	-
pasma guanidynowe - sym. Rozc. CN ₃	1601	1601	1600	1596	1596	1600	1633
CH ₃ rozciągające	2936	2936	2951	2935	2932	2944	2940

W obszarze najwyższych energii drgań (2930-2950 cm^{-1}) położone są pasma pochodzące od drgań rozciągających C-H grup metylowych. Ok. 1600 cm^{-1} zlokalizowane jest tzw. pasmo guanidynowe, pochodzące od symetrycznych drgań rozciągających C-N w fragmencie guanidynowym. Poniżej niego występuje szereg pasm związanych z drganiami fragmentów alkilowych: pasma ok. 1540 cm^{-1} i 1470-1460 cm^{-1} pochodzą od drgań zginających C-H grup metylowych i metylenowych, natomiast przy 1330 cm^{-1} obserwowane są drgania wachlarzowe grup metylenowych. Pozostałe piki pochodzące od łańcuchów alkilowych można zidentyfikować w zakresach liczb falowych 790-780 cm^{-1} (drgania wahadłowe grup metylenowych), oraz – w przypadku związków z łańcuchami alkilowymi o $n > 3$ – 320-290 cm^{-1} (drgania nożycowe C-C-C w płaszczyźnie).

Z kolei drganiom pochodzącym od grup aminowych można przypisać pasma 1170-1150 cm^{-1} (rozciąganie N-H drugorzędowych grup aminowych), 1000-950 cm^{-1} (drgania wahadłowe NH_2) oraz 430-405 cm^{-1} (drgania deformacyjne NH_2). Natomiast drgania w układzie nitroguanidynowym odpowiadają za pasma 770-750 cm^{-1} (drgania kołyszące C=N- NO_2 poza płaszczyznę), 700-680 cm^{-1} (drgania deformacyjne N-C-N poza płaszczyznę) i 490-460 cm^{-1} (drgania zginające C-N w płaszczyźnie).

3.7.2. Analiza elementarna

Wyniki analizy elementarnej alkilonitroguanidyn uzyskanych w reakcji transaminacji po zoptymalizowaniu warunków syntezy (rozdział 3.5. niniejszej pracy) przedstawiono w tabeli 32.

Tabela 32. Wyniki analizy elementarnej

	Zmierzone			Obliczone		
	C [%]	H [%]	N [%]	C [%]	H [%]	N [%]
MeNQ	20,43	5,13	47,53	20,34	5,12	47,44
EtNQ	27,36	6,20	42,43	27,27	6,10	42,41
PrNQ	32,84	6,88	38,31	32,87	6,90	38,34
i-PrNQ	32,20	6,77	38,55	32,87	6,90	38,34
AllNQ	33,33	5,67	38,91	33,33	5,59	38,87
n-BuNQ	37,44	7,73	35,08	37,49	7,55	34,98
DMNQ	27,29	6,19	42,39	27,27	6,10	42,41

Porównując wartości zmierzone dla próbek alkilonitroguanidyn z wartościami obliczonymi na podstawie wzorów sumarycznych można ocenić, iż we wszystkich przypadkach są one bardzo zbliżone, co świadczy o wysokiej czystości uzyskanych związków. Relatywnie największe odchylenia można zauważyć dla pochodnej izopropylowej. W tym przypadku transaminacja zachodziła najwolniej, co wymuszało znaczne wydłużenie czasu reakcji. Zawartość węgla niższa o 0,67% od oczekiwanej, a także ok. 0,2% podwyższony udział azotu mogą wskazywać na obecność w próbce resztek nieprzereagowanej nitroguanidyny. Jednakże na podstawie obliczeń dla dwuskładnikowej mieszaniny (i-PrNQ : NQ) ustalono, iż czystość uzyskanej próbki i-PrNQ wynosi około 97%, co uznano za wartość dostateczną do zastosowania w dalszych badaniach.

3.7.3. Wrażliwość na bodźce mechaniczne

Wszystkie alkilowe pochodne nitroguanidyny nie ulegają pobudzeniu nawet przy uderzeniu z maksymalnej standardowo stosowanej w tym badaniu wysokości, odpowiadającej energii 25 J (tabela 33). W przypadku PrNQ, ze względu na szczególne zainteresowanie tym związkiem dodatkowo rozszerzono badanie do zakresu 50 J, jednak związek ten również nie uległ pobudzeniu w takich warunkach, co świadczy jego o ekstremalnie małej wrażliwości na ten typ bodźca.

Tabela 33. Rezultaty badania wrażliwości na uderzenie alkilnitroguanidyn

Energia	MeNQ	EtNQ	PrNQ	iPrNQ	AllNQ	BuNQ	DMeNQ
50J			-,-,-,-,-				
25J	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-

Również w badaniu wrażliwości na tarcie, wszystkie zbadane alkilopochodne nie wykazują oznak rozkładu nawet przy maksymalnym standardowym obciążeniu, odpowiadającemu sile 360 N (tabela 34).

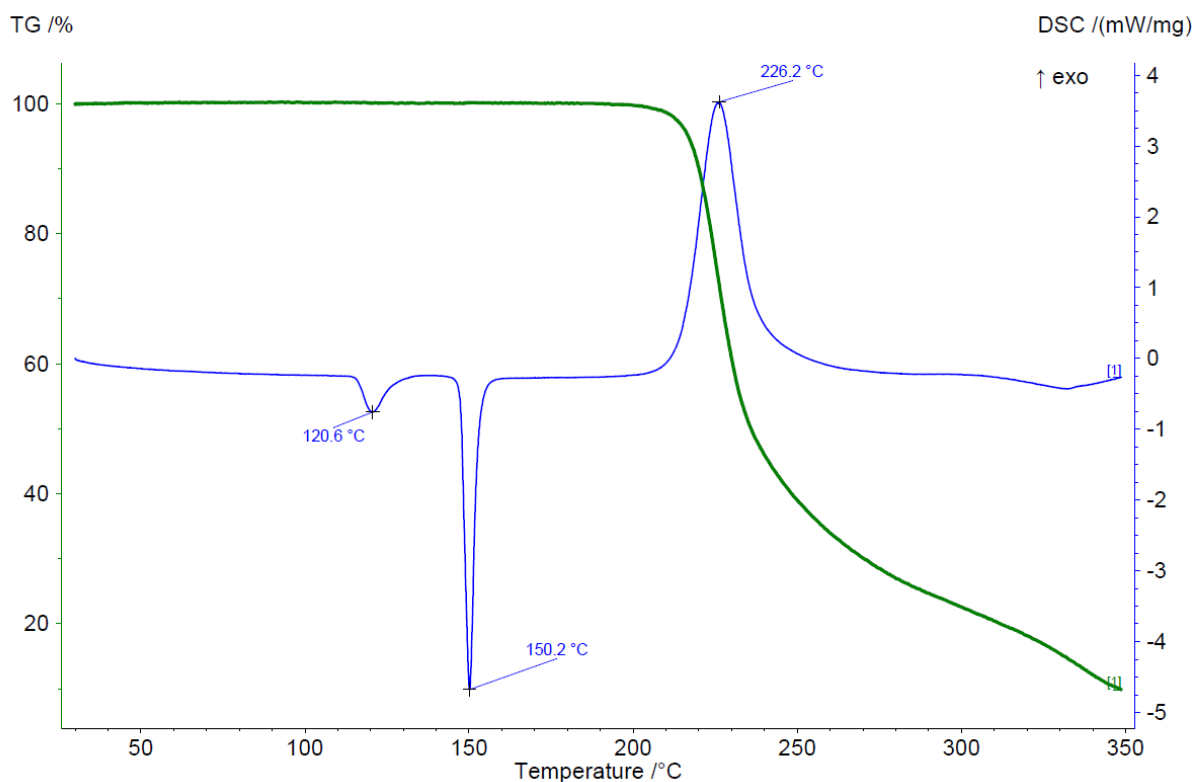
Tabela 34. Rezultaty badania wrażliwości alkilnitroguanidyn na tarcie

Sila nacisku	MeNQ	EtNQ	PrNQ	iPrNQ	AllNQ	BuNQ	DMeNQ
360N	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-	-,-,-,-,-

3.7.4. Analiza termiczna technikami DSC/TG

Termogramy TG/DSC wszystkich zbadanych alkilopochodnych nitroguanidyny są podobne do siebie, główne różnice dotyczą temperatur topnienia poszczególnych związków. Jediną pochodną, która podczas ogrzewania ulega przemianie fazowej w stanie stałym jest pochodna etylowa. Świadczy o tym endotermiczny pik położony przy ok. 116 °C. (rys. 56). Endotermiczne piki topnienia rejestrowane były w przedziale od 85,7 °C (pochodna n-butylowa) do 197,1 °C (pochodna N,N-dimetylowa). Rozkład alkilnitroguanidyn przebiega jednoetapowo, objawiając się wystąpieniem łagodnie narastających egzotermicznych pików rozpoczynających się w zakresie 210-220 °C i osiągające największą szybkość wymiany ciepła w 220-250 °C. Rozkładowi towarzyszy ubytek masy, jednak gazyfikacja próbek przebiega powoli, co świadczy, iż proces ten w małej skali nie ma charakteru wybuchowego.

Kompletne zestawienie temperatur przemian dla zbadanych związków przedstawiono w tabeli 35. Natomiast wszystkie termogramy zamieszczono w suplemencie do pracy (rys. S60-S66).



Rys. 56. Termogram DSC/TG zarejestrowany dla N-etylo-N'-nitroguanidyny (EtNQ)

Tabela 35. Zestawienie temperatur przemian zarejestrowanych na podstawie krzywej DSC

Związek	Temperatura topnienia [°C]		Temperatura rozkładu [°C]		Temperatura przemian polimorf. [°C]	
	Początek	Pik	Początek	Pik		
MeNQ	Początek	160,7	Początek	211,8	-	-
	Pik	163,6	Pik	221,8	-	-
EtNQ	Początek	147,3	Początek	215,1	Początek (endo)	115,9
	Pik	150,2	Pik	226,2	Pik (endo)	120,6
PrNQ	Początek	99,8	Początek	215	-	-
	Pik	102,8	Pik	225,5	-	-
i-PrNQ	Początek	157	Początek	216,5	-	-
	Pik	160,2	Pik	231	-	-
AllNQ	Początek	108,4	Początek	211,4	-	-
	Pik	111,7	Pik	221,1	-	-
BuNQ	Początek	85,7	Początek	215,1	-	-
	Pik	88,6	Pik	226,6	-	-
DMeNQ	Początek	197,1	Początek	220	-	-
	Pik	200	Pik	252,9	-	-

3.7.5. Badanie gęstości

Rezultaty pomiarów gęstości właściwej zestawiono w tabeli 36. Ich analiza pozwala stwierdzić, że przyłączenie dowolnej grupy alkilowej do struktury nitroguanidyny powoduje znaczący spadek gęstości względem niepodstawionej NQ. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego gęstość pochodnych maleje, przy czym największa zmiana występuje przy $n = 3$. Wyjątek stanowi jedynie pochodna allilowa, która mimo dłuższego łańcucha cechuje się gęstością zbliżoną do etylnitroguanidyny. Jednocześnie w przeciwieństwie do EtNQ związek ten ma temperaturę topnienia dostatecznie niską, aby możliwe było jego odlewanie w warunkach laboratoryjnych, co czyni z niego potencjalną alternatywę dla pochodnej n-propylowej. PrNQ wykazuje natomiast gęstość ok $1,34 \text{ g/cm}^3$, co jest wartością niższą od trotylu (ok. $1,64 \text{ g/cm}^3$), lecz niemalże identyczną z aktualnie stosowanym w kompozycjach dinitroanizolem (DNAN, $\rho = 1,336 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 36. Gęstości alkilopochodnych nitroguanidyny wyznaczone za pomocą piknometru helowego

Pochodna	Gęstość [g/cm^3]
MeNQ	$1,4500 \pm 0,0010$
EtNQ	$1,4428 \pm 0,0006$
PrNQ	$1,3415 \pm 0,0010$
i-PrNQ	$1,3366 \pm 0,0010$
AllNQ	$1,4312 \pm 0,0008$
DMeNQ	$1,4305 \pm 0,0022$
BuNQ	$1,3199 \pm 0,0006$
NQ kryst.	$1,7523 \pm 0,0028$

Ponadto ze względu na szczególne zainteresowanie pochodną n-propylową, w późniejszym czasie dokonano także określenia gęstości PrNQ w stanie stopionym. W tym celu wstępnie zważoną formę - cylinder o objętości 25 cm^3 napełniono w temperaturze $120 \text{ }^\circ\text{C}$ stopioną PrNQ, po czym umieszczono go w eksykatorze do ostudzenia. Po osiągnięciu temperatury pokojowej, cylinder ponownie zważono na wadze analitycznej, uzyskując wynik $29,0451 \text{ g}$. W przeliczeniu stanowi to gęstość w stanie stopionym $1,16 \text{ g/cm}^3$, a więc skurcz odlewniczy PrNQ przy zmianie temperatury ze $120 \text{ }^\circ\text{C}$ do temperatury pokojowej wynosi ok. $13,5\%$. Dla porównania, skurcz odlewniczy TNT wynosi ok. 11% [17].

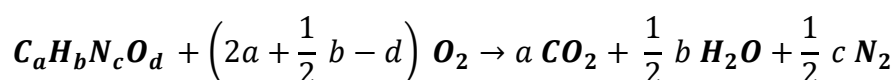
3.7.6. Kalorymetria: ciepło spalania, entalpia tworzenia

Wyniki pomiarów ciepła spalania badanych związków zebrano w tabeli 37. Jak można zauważyć, ciepło spalania znacząco wzrasta wraz ze wzrostem zawartości węgla w cząsteczce. W przypadku izomerów strukturalnych, np. PrNQ i i-PrNQ, nieznacznie wyższe ciepło spalania wykazuje pochodna o bardziej rozgałęzionym łańcuchu.

Tabela 37. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych

Związek	Próba	Q [J/g]	Q _{sr} [J/g]	Q _{sr} [kJ/mol]
MeNQ	1	13454	13463,3	1589,9
	2	13474		
	3	13462		
EtNQ	1	17073	17026,0	2249,5
	2	16989		
	3	17016		
PrNQ	1	19670	19726,3	2883,0
	2	19778		
	3	19783		
	4	19674		
i-PrNQ	1	19788	19796,7	2893,3
	2	19761		
	3	19841		
AllNQ	1	18569	18674,3	2691,5
	2	18722		
	3	18732		
DMeNQ	1	17053	17160,0	2267,2
	2	17142		
	3	17285		
n-BuNQ	1	21902	22003,5	3524,3
	2	21817		
	3	22094		
	4	22201		

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono entalpie tworzenia każdej z pochodnych (tabela 38), wykorzystując w tym celu równania reakcji całkowitego spalania związku:



i stosując prawo Hessa:

$$\Delta H_f^0(\text{MW}) = \sum \Delta H_f^0(\text{GPW}) + Q$$

W obliczeniach uwzględniano także poprawkę na pracę zmiany objętości, która była odejmowana od pierwotnie obliczonej entalpii.

Tabela 38. Wyniki obliczeń entalpii tworzenia badanych alkilnitroguanidyn

	MeNQ	EtNQ	PrNQ	i-PrNQ	AllNQ	BuNQ	DMeNQ
Q [kJ/mol]	1589,9	2249,5	2883,0	2893,3	2691,5	3524,3	2267,2
n CO ₂	2,0	3,0	4,0	4,0	4,0	5,0	3,0
n H ₂ O	3,0	4,0	5,0	5,0	4,0	6,0	4,0
Δn	1,5	1,0	0,5	0,5	1,0	0,0	1,0
ΔH _f ⁰	-55,67	-75,86	-122,13	-111,84	-27,59	-160,60	-58,16
ΔH _f ⁰ (skoryg.)	-59,36	-78,32	-123,36	-113,06	-30,04	-160,60	-60,61

3.7.7. Oszacowanie parametrów wybuchowych metodą Kamleta

Znając entalpie tworzenia alkilonitroguanidyn oraz ich gęstości, dokonano oszacowania ich potencjalnych parametrów detonacyjnych wykorzystując wzory Kamleta (pkt. 1.13 niniejszej pracy). Uzyskane rezultaty zestawiono w tabeli 39.

Tabela 39. Wyniki obliczeń parametrów wybuchowych alkilonitroguanidyn metodą Kamleta

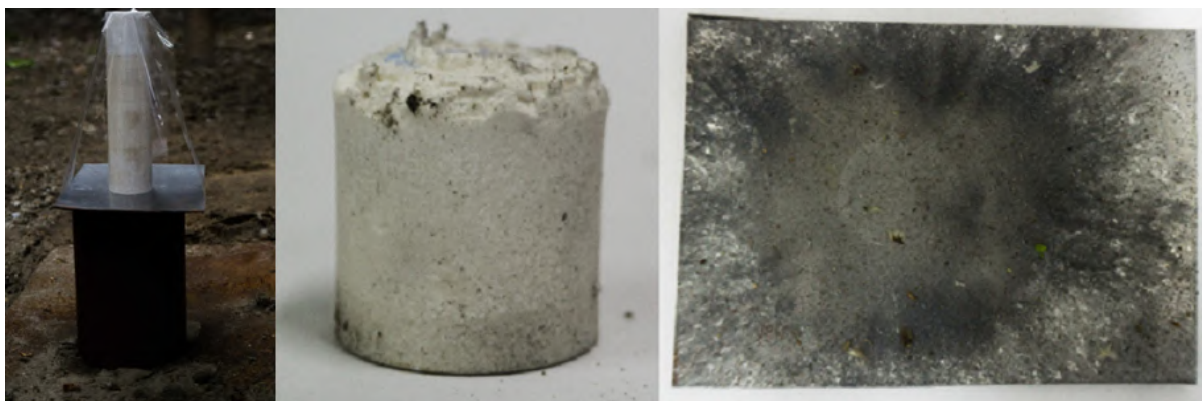
	MeNQ	DMeNQ	EtNQ	PrNQ	i-PrNQ	AllNQ	n-BuNQ	TNT
ρ [g/cm ³]	1,450	1,430	1,443	1,341	1,337	1,431	1,320	1,600
ΔH_f^0 (MW) [kJ/mol]	-59,35	-60,61	-78,32	-123,35	-113,06	-30,04	-160,60	-57,10
P_{CJ} [GPa]	17,6	16,0	16,0	12,2	12,3	14,6	10,5	20,5
D [m/s]	6757	6472	6441	5778	5808	6172	5400	7053

Dane przedstawione w tabeli 39 pozwalają stwierdzić, że wszystkie pochodne cechują się przewidywanymi parametrami niższymi od trotylu. Wynika to przede wszystkim z ich niższej gęstości oraz gorszego bilansu tlenowego. Dotyczy to przede wszystkim pochodnych o dłuższym łańcuchu alkilowym ($n \geq 3$), dla których obliczone ciśnienia detonacji są bardzo niskie. Należy zaznaczyć również, iż metoda pozwala jedynie na zgrubną ocenę charakterystyk detonacyjnych analizowanych związków. Na podstawie wyników nie można zagwarantować, iż będą one zdolne do detonacji jako indywidualne materiały wybuchowe, nawet w ładunkach o dużej średnicy – konieczna jest tu weryfikacja eksperymentalna.

3.7.8. Zdolność do detonacji PrNQ

Dla n-propylonitroguanidyny, jako związku o największym potencjale aplikacyjnym przeprowadzono także badanie zdolności do detonacji. W teście wykorzystano ładunki prasowane. Ładunek składał się z 3 pastylek o średnicy 30 mm, wysokości 35 mm i masie ok. 33 g każda ($\rho = 1,335$ g/cm³). Badany ładunek inicjowano detonatorem z flegmatyzowanego oktogenu o masie 35 g i średnicy 30 mm.

Gotowy ładunek ustawiono na płycie stalowej o grubości 2 mm podpartej grubościenną stalową rurą (rys. 57), uzbrojono w zapalnik elektryczny ERG i zdetonowano. Rezultat próby przedstawiono na (rys. 57).



Rys. 57. Rezultat badania zdolności do detonacji prasowanej PrNQ

Próba pobudzenia prasowanych ładunków PrNQ zakończyła się niepowodzeniem. Doszło jedynie do skruszenia pastylek przylegających do detonatora i rozrzucenia ich odłamków. W pobliżu miejsca prowadzenia próby znaleziono także jedną z kostek w niemalże nienaruszonej formie. Świadczy to o braku zdolności do detonacji prasowanej PrNQ w ładunkach o średnicy 30 mm. Wynik ten jest również zbieżny z informacjami literaturowymi na temat PrNQ, według których związek ten nie jest indywidualnym materiałem wybuchowym, lecz raczej powinien być traktowany jako potencjalny energetyczny składnik kompozycji wybuchowych.

4. Funkcjonalizacja alkilonitroguanidyn podstawnikiem energetycznym

Ze względu na relatywnie niskie parametry energetyczne badanych związków, obliczone metodą Kamleta (rozdział 3.7.7.), postanowiono podjąć próby zmodyfikowania łańcucha alkilowego wybranych alkilonitroguanidyn przez przyłączenie do niego prostych grup funkcyjnych o charakterze eksplozoforowym. Taka modyfikacja mogłaby wpłynąć pozytywnie na parametry detonacyjne alkilonitroguanidyn na kilka sposobów: poprzez zwiększenie gęstości związku, poprawę jego bilansu tlenowego lub poprzez wzrost entalpii tworzenia związku. Jako trzy podstawowe grupy eksplozoforowe wytypowano grupę azotanową(V), azydową oraz nitrową. Ponieważ jednak nie jest możliwe ich bezpośrednie przyłączenie do cząsteczek alkilonitroguanidyn z prostymi łańcuchami alifatycznymi, konieczne było opracowanie strategii syntezy każdego z docelowych związków. Ze względu na licznosc potencjalnych kombinacji, a także chęć zachowania jak najlepszego bilansu tlenowego, zakres badań ograniczono do łańcuchów węglowych o długości $n = 2$ i 3 .

4.1. Badania wstępne

Ponieważ w dostępnej literaturze nie znaleziono żadnego przykładu transaminacji nitroguanidyny alkiloaminami zawierającymi dodatkowe grupy funkcyjne, konieczne było przeprowadzenie wstępnych prób. Miały one na celu weryfikację możliwości wykorzystania tej metody, a także sprawdzenie czy w uprzednio zoptymalizowanych warunkach wydajność reakcji będzie także największa. Jako modelowy związek wybrano tanią i szeroko dostępną etanoloaminę. Syntezę przeprowadzono w warunkach zoptymalizowanych dla *n*-propyloaminy, tj. temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, czasie kondycjonowania 1 godz. i molowym nadmiarze aminy wynoszącym 25%. Po 25 minutach zaobserwowano całkowite rozpuszczenie się NQ. Jednocześnie, w odróżnieniu od reakcji transaminacji prowadzonych z niepodstawionymi alkiloaminami, przez cały czas kondycjonowania obserwowano intensywne wydzielanie się pęcherzyków gazu w całej objętości roztworu. Po upływie 60 minut mieszaninę ochłodzono do temperatury $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$, jednak z roztworu nie wytrącał się żaden osad. Roztwór zakwaszono więc 20% kwasem solnym do $\text{pH} \approx 2$ w celu zneutralizowania ewentualnych pozostałości aminy i pozostawiono na noc w lodówce, jednak również w tych warunkach nie nastąpiło wytrącenie produktu. Wobec tego roztwór zatężono na wyparce próżniowej do konsystencji wilgotnej masy, odsączono, przemyto niewielką ilością zimnego etanolu i wysuszono, uzyskując 9,65 g białego, drobnokrystalicznego produktu. Analiza elementarna wykazała jednak, iż jest to praktycznie wyłącznie chlorek amonu.

Syntezę powtórzono w identycznej skali, lecz zrezygnowano z etapu zakwaszania i zatężania, zamiast tego odparowano roztwór poreakcyjny w temperaturze pokojowej na otwartych szalkach pozostawionych pod dygestorium. Po kilku dniach większość wody odparowała, pozostawiając lepka masę o lekko żółtej barwie. Została ona przeniesiona do zlewki i upłynniona przez dodanie 250 ml etanolu. Powstały roztwór następnie osuszono przy pomocy bezwodnego siarczanu(VI) magnezu i odparowano na wyparce, jednakże ponownie uzyskano lepka masę, która nie ulegała krystalizacji nawet po ochłodzeniu w zamrażarce. Ponadto w objętości produktu, przez cały czas pracy z nim widoczne było powolne wywiązywanie się pęcherzyków gazu. Z tego powodu uznano, iż prawdopodobnie podczas reakcji transaminacji nitroguanidyny etanoloaminą zachodzą reakcje uboczne, które skutkują

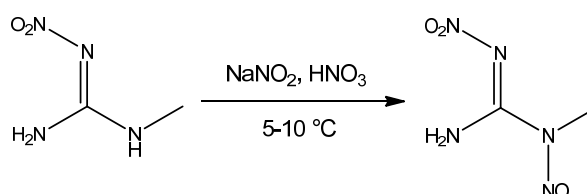
rozkładem nitroguanidyny lub jej powstających pochodnych. Po powyższych eksperymentach, podjęto próby otrzymania alkiloamin z łańcuchami funkcjonalizowanych dodatkowymi podstawnikami inną metodą.

4.2. Syntezy metodą nitroguanylacji

Reakcja nitroguanylacji została szerzej omówiona w punkcie 2.2. niniejszej pracy. Jako odczynnik nitroguanylujący zdecydowano się zastosować N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidynę. Związek ten można w prosty sposób i z dużą wydajnością uzyskać z n-metylonitroguanidyny, dla której w toku wcześniejszych badań udało się zoptymalizować warunki syntezy. Jednocześnie za jego wyborem przemawiały problemy zaobserwowane w ramach prób wstępnych z alternatywnymi odczynnikami nitroguanylującymi. W przypadku S-metylo-N-nitroizotiomocznika (SNTU), w trakcie reakcji powstaje metanotiol, który jest związkiem toksycznym, o bardzo silnym i nieprzyjemnym zapachu, nawet kiedy występuje w śladowych ilościach. Próby jego wychwytywania i neutralizacji okazały się jedynie umiarkowanie skuteczne. Natomiast 3,5-dimetylo-N-nitro-1-H-pirazolo-1-karboksyimidoamid (DMNPC) uzyskuje się z N-amino-N'-nitroguanidyny, która jest związkiem kosztownym w syntezie ze względu na małe wydajności oraz duże straty podczas oczyszczania przez rekrytalizację. N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyna (MNNQ) jest N-nitrozozwiązkiem i może mieć właściwości toksyczne i rakotwórcze, jednak pod warunkiem stosowania odpowiednich środków ochrony osobistej i zachowaniu najwyższej ostrożności podczas obchodzenia się z tym odczynnikiem została uznana za potencjalnie najdogodniejszy odczynnik nitroguanylujący.

4.2.1. Synteza N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny (MNNQ)

Schemat syntezy N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny przedstawiono na rys. 58.



Rys. 58. Schemat syntezy N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny

W zlewce wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr elektroniczny oraz łaźnię wodno-lodową sporządzono zawiesinę 10 g N-metylo-N'-nitroguanidyny w 100 ml wody. Następnie dodano 33 ml 65% kwasu azotowego(V), utrzymując temperaturę poniżej 30 °C. Mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej aż do osiągnięcia pełnego rozpuszczenia MeNQ, po czym roztwór ochłodzono do <10 °C. Do ochłodzonego roztworu za pomocą wkraplacza wprowadzono roztwór 12,4 g azotanu(III) sodu w 20 ml wody, utrzymując temperaturę w przedziale 5-10 °C. Wkraplaniu towarzyszyło powstawanie tlenków azotu, a także wydzielanie się produktu w postaci żółtego osadu, którego część tworzy na powierzchni warstwę piany. Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę kondycjonowano przez 15 minut w tej samej temperaturze, a następnie odsączono osad pod próżnią i przemyto lodową wodą. Po wysuszeniu otrzymano 10,1 g (80,9% w przeliczeniu na MeNQ) surowego produktu, który rekrytalizowano z etanolu (5 ml/g). Finalnie uzyskano 9,3 g (74,3%) czystego produktu

w postaci drobnych, żółtych kryształów topiących się z gwałtownym rozkładem (wydzieleniem gazów) w 118,3 °C.

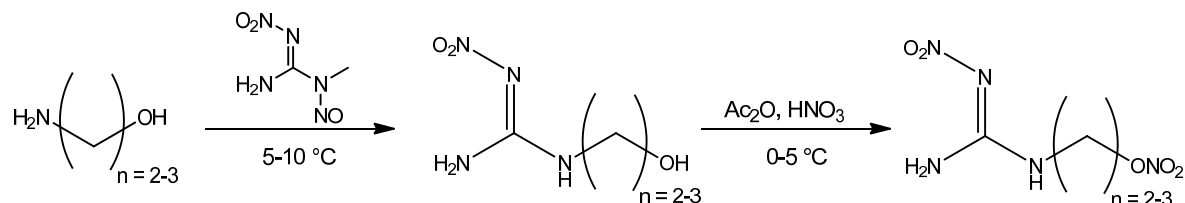
Skalę reakcji powiększono dwu- i czterokrotnie, nie zauważono istotnych zmian w wydajności i przebiegu syntezy.

4.2.2. Synteza funkcjonalizowanych pochodnych alkonitroguanidyn

Po przygotowaniu odczynnika nitroguanidylującego przystąpiono do prób wstępnych, w których dobrano warunki prowadzenia reakcji. Rozpoczęto je ponownie od etanoloaminy, jako taniego i szeroko dostępnego substratu. Następnie przenoszono je na kolejne aminy. Po potwierdzeniu uzyskania bezpośrednich prekursorów za pomocą analizy elementarnej, podejmowano próby uzyskania korespondujących alkonitroguanidyn funkcjonalizowanych grupami eksplozoforowymi.

4.2.2.1. Synteza pochodnych nitroksyalkilowych nitroguanidyn

Podstawowa strategia syntezy pochodnych nitroksyalkilowych polegała na uzyskaniu korespondującej pochodnej hydroksyalkilowej, którą następnie estryfikowano przez działanie mieszaniną bezwodnika octowego i kwasu azotowego(V) (rys. 59). W przypadku niepowodzenia w izolacji danej (hydroksyalkilo)-nitroguanidyny, podejmowano próbę uzyskania azotanu hydroksyalkilguanidyny.



Rys. 59. Ogólny schemat metody uzyskiwania (nitroksyalkilo)nitroguanidyn

- **Synteza (hydroksyalkilo)nitroguanidyn**

Procedura syntezy (hydroksyalkilo)nitroguanidyn wyglądała następująco: w zlewce o pojemności 150 ml, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr elektroniczny i łaźnię lodową sporządzano roztwór 0,10 mol wybranej hydroksyalkiloaminy w 20 ml wody. Następnie roztwór ochłodzono do temperatury <5 °C i niewielkimi porcjami dodawano 12,8 g N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny, dobierając tempo dodawania tak, aby temperatura nie przekroczyła 10 °C. Zwykle reakcji towarzyszyło intensywne wydzielanie gazu, który unosił część powstającego produktu, tworząc białą pianę. Z tego względu w miarę postępu reakcji konieczne było zwiększanie prędkości obrotowej mieszadła, a jeśli pienienie było zbyt intensywne – również rozbijanie uniesionej piany za pomocą szklanej bagietki. Po zakończeniu wprowadzania NMNQ kontynuowano mieszanie w temperaturze <10 °C przez 5 minut, po czym usuwano łaźnię chłodzącą i kondycjonowano przez 1 godz. pozwalając układowi na ogrzanie się do temperatury pokojowej. Po upływie 1 godz. reakcję ponownie ochłodzono do temperatury możliwie bliskiej 0 °C, odsączono wytrącony osad i przemyto go minimalną ilością lodowatej wody. Wysuszony surowy produkt oczyszczano przez rekrystalizację z etanolu.

(2-hydroksyetylo)nitroguanidynę (2-HENQ) otrzymano z wydajnością 6,79 g (52,7%), związek ten topi się z rozkładem w 118,1 °C.

(2-hydroksypropylo)nitroguanidynę (2-HPNQ) otrzymano z wydajnością 6,65 g (47,2%), topi się ona z rozkładem w temperaturze 111,2 °C.

Natomiast w przypadku zastosowania 1-amino-3-propanolu, zarówno w trakcie dodawania MNNQ, jak i po ochłodzeniu roztworu reakcyjnego nie nastąpiło wytrącenie produktu. Roztwór poreakcyjny wylano więc na szalkę i odparowano wodę w temperaturze pokojowej. Pozostałość miała formę półprzezroczystej, lepkiej masy, która nie krystalizowała pod wpływem ochłodzenia. Masę przeniesiono do zlewki, rozprowadzono w etanolu i dodano środka suszącego, lecz po przesączeniu i odparowaniu rozpuszczalnika ponownie nie uzyskano krystalicznego osadu. Ponieważ produktu w takiej formie nie dało się wyizolować i odpowiednio oczyścić, podjęto próbę zsyntezowania docelowej nitroksypochodnej inną metodą.

- **Nitroestryfikacja (hydroksyalkilo)nitroguanidyn**

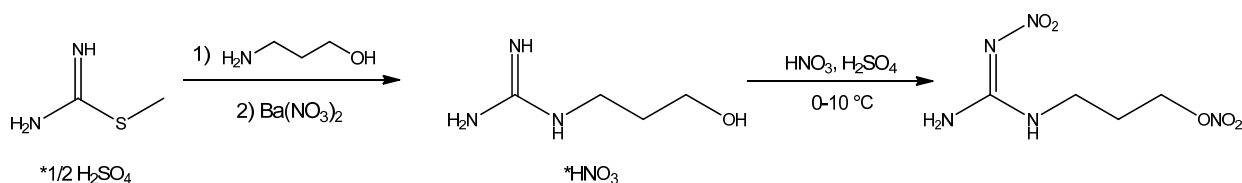
Otrzymane w poprzednim etapie (hydroksyalkilo)nitroguanidyny były przeprowadzane w docelowe pochodne azotanowe(V) w następujący sposób: do zlewki o pojemności 150 ml, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr elektroniczny oraz łaźnię chłodzącą (lód-chlorek sodu) wprowadzono 36 ml bezwodnika octowego, ochłodzono do <5 °C i porcjami dodawano 0,05 mol wybranej (hydroksyalkilo)nitroguanidyny. Następnie utrzymując temperaturę w przedziale 0-5 °C wkraplano w ciągu ok. 10 minut 2,5 ml 100% kwasu azotowego(V). Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną ochładzano do 0 °C i przetrzymywano w tych warunkach przez 10 minut. W tym czasie następowało wytrącanie się dużej ilości produktu, który tworzył gęstą zawiesinę. Mieszaninę poreakcyjną ostrożnie wylewano na 100 ml mieszaniny wody z lodem, dokładnie mieszano, odsączono pod próżnią i odmywano produkt dużą ilością lodowatej wody. Następnie osad podsuszano w przepływie powietrza wytwarzanym przez pompę próżniową. Gdy stał się dostatecznie sypki, przenoszono go do zlewki i dwukrotnie rekrystalizowano z 96% etanolu.

Otrzymano 6,63 g (68,7%) (2-nitroksyetylo)nitroguanidyny (2-NIENQ) w formie drobnych białych kryształów, które topią się w temperaturze 105 °C, następnie ulegają zestaleniu i ponownie topią z rozkładem w 154°C

Natomiast (2-nitroksypropylo)nitroguanidynę otrzymano z wydajnością 7,81 g (75,4%). Związek ten topi się z rozkładem w temperaturze 130-133 °C.

- **Synteza (3-nitroksypropylo)nitroguanidyny (3-NIPNQ)**

Ze względu na problemy z wyizolowaniem korespondującej pochodnej hydroksylowej, (3-nitroksypropylo)nitroguanidynę otrzymano przez nitrowanie azotanu(V) (3-hydroksypropylo)guanidyny (3-HPGuN). Kompletny schemat syntezy przedstawiono na rysunku 60.



Rys. 60 . Schemat otrzymywania (3-nitroksypropylo)nitroguanidyny

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię wodną o temperaturze pokojowej oraz chłodnicę umieszczono 27,84 g (0,1 mol) siarczanu S-metyloizotiomocznika. Wylot chłodnicy połączono węzłem z płuczką pochłaniającą wydzielający się podczas reakcji metanotiol. Następnie do kolby wprowadzono 15 g (0,2 mol) 3-amino-1-propanolu (Acros, 99%), oraz 6 ml wody. Po kilku minutach zaobserwowano pojawianie się na powierzchni zawiesiny, a po kilkunastu, pomimo pochłaniania gazów wyczuwalny stał się zapach metanotiolu. Reakcję kondycjonowano pod szczelnie zamkniętym wyciągiem w temperaturze pokojowej, przez 24 godz. Po tym czasie mieszanina reakcyjna miała postać półprzezroczystej lepkiej masy. Następnie dodano świeżo sporządzony, gorący roztwór 26,13 g azotanu(V) baru (0,1 mol) w 90 ml wody, i mieszano przez 30 minut. Po odsączeniu strąconego siarczanu(VI) baru, przesącz odparowano do sucha uzyskując 22,80g surowego prekursora. Po rekrytalizacji z etanolu (2 ml/g), uzyskano 16,03 g czystego 3-HPGuN o temperaturze topnienia 91,6 °C.

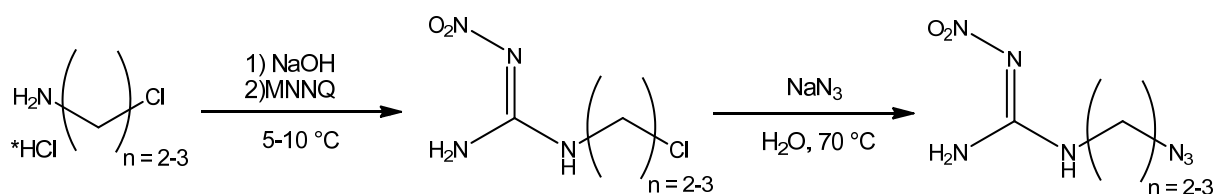
Drugi etap syntezy prowadzono w zlewce o pojemności 100 ml wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr i łaźnię chłodzącą (lód - chlorek sodu). Sporządzono mieszaninę nitrującą przez wkroplenie 5 ml 100% kwasu azotowego(V) do 12 ml 95% kwasu siarkowego(VI). Następnie porcjami dodano 10,75 g uprzednio otrzymanego azotanu (3-hydroksypropylo)guanidyny w tempie pozwalającym na utrzymanie temperatury reakcji w przedziale 0-10 °C. Po zakończeniu addycji mieszaninę kondycjonowano w tej samej temperaturze przez 10 minut, po czym mieszając wylano na 125 g drobno pokruszonego lodu. Wytrącony produkt odsączono i przemyto niewielką ilością lodowatej wody. Produkt podsuszono w przepływie powietrza wytwarzanym przez pompę próżniową, po czym rekrytalizowano z etanolu (60 ml). Uzyskano 10,30 g czystego produktu. Topi się on w temperaturze 117-121 °C, w 130 °C ciekła faza ulega ponownej krystalizacji, po czym zaczyna się rozkładać z wytworzeniem produktów gazowych.

4.2.2.2. Synteza pochodnych azydoalkilowych

Pochodne azydoalkilowe uzyskiwano w wyniku reakcji wymiany atomu chloru w korespondujących chloroalkilonitroguanidynach przez ich ogrzewanie z azydkiem sodu w środowisku wodnym. Ze względu na ograniczoną dostępność chloroalkiloamin stanowiących substrat w syntezie bezpośrednich prekursorów, prace rozpoczęto od przygotowania tych związków przez chlorowanie odpowiednich hydroksyalkiloamin.

W ramach badań wstępnych podjęto próby bezpośredniego chlorowania hydroksyalkiloamin za pomocą chlorku tionylu, jednakże nawet w niewielkiej skali zaobserwowano istotne problemy z kontrolą temperatury w początkowym stadium reakcji, a także występowaniem reakcji ubocznych skutkujących silnym zanieczyszczeniem produktu oraz niską wydajnością syntezy. Wobec tego, aby zmniejszyć reaktywność hydroksyalkiloamin, związki te przeprowadzono w chlorowodorki.

Po przygotowaniu odpowiednich soli chloroalkiloamin zostały one wykorzystane do syntezy chloroalkilonitroguanidyn. Przed reakcją nitroguanylacji konieczne było uwolnienie aminy z soli przez dodanie ekwiwalentu molowego zasady. Po uzyskaniu odpowiednich chloroalkilonitroguanidyn, były one przeprowadzane w pochodne azydoalkilowe przez ogrzewanie z azydkiem sodu (rys. 61).



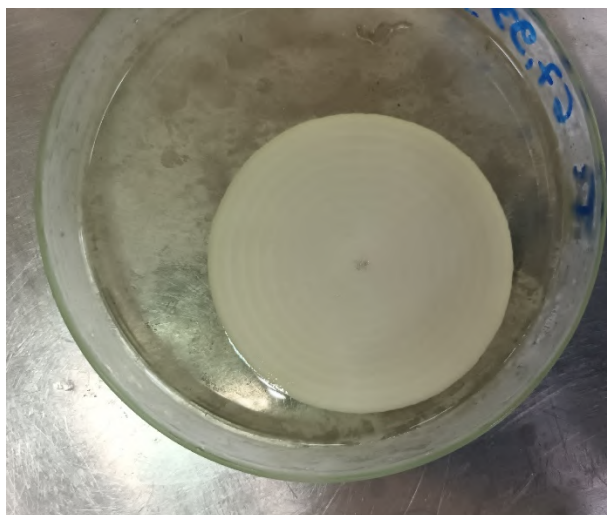
Rys. 61. Schemat metody otrzymywania pochodnych azydoalkilowych

- **Przygotowanie chlorowodorków hydroksyalkiloamin**

Procedura przygotowania chlorowodorków alkoholoamin przebiegała następująco: do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml wprowadzano 100 ml wody oraz 1 mol wybranej hydroksyalkiloaminy. Uruchamiano mieszadło magnetyczne a następnie kolbę umieszczano w łaźni wodno-lodowej i za pomocą wkraplacza w ciągu 15 minut wkraplano 87 ml stężonego (35-38%) kwasu solnego. Po wkropleniu mieszano jeszcze przez 5 minut, po czym kolbę przenoszono na wyparkę próżniową i odparowywano możliwie dużą część wody. Gdy w chłodnicy przestawały pojawiać się skropliny, kolbę odłączano i dodawano 30 ml toluenu i ponownie odparowywano do sucha (aby usunąć resztki wody w postaci azeotropu). Następnie jeszcze gorącą zawartość kolby przelewano do krystalizatora, który zamykano w ekscyatorze ze środkiem pochłaniającym wilgoć. Zazwyczaj po ostygnięciu następowała krystalizacja soli zanieczyszczonej resztkami hydroksyalkiloaminy i innymi produktami ubocznymi, mającymi postać lepkiej masy. Jeżeli krystalizacja nie następowała, wymuszano ją wstawieniem całego ekscyatora na noc do zamrażarki. Tylko w przypadku chlorowodorku 3-amino-1-propanolu taka procedura nie zapoczątkowała krystalizacji, udało się ją spowodować dopiero przez wychłodzenie cieczy niewielką ilością ciekłego azotu (rys. 62). Ze związkiem tym pracowano wyłącznie w temperaturze poniżej 0 °C, aby zapobiec jego stopieniu (w temperaturze pokojowej jest on lepłą cieczą).

Po wykrystalizowaniu poszczególnych soli odsączano je i przemywano niewielką ilością zimnego etanolu. Następnie poddawano je rekrytalizacji z minimalnej ilości gorącego alkoholu etylowego i krystalizowano przez jak najwolniejsze ochłodzenie. Chlorowodorek 3-amino-1-propanolu jedynie odmyto niewielką (0,5 ml/g) ilością ochłodzonego w zamrażarce etanolu, i szybko odsączono, aby zapobiec jego stopieniu. Wstępnie oczyszczone sole ponownie poddawano rekrytalizacji z etanolu, przy czym rekrytalizację chlorowodorku etanoloaminy prowadzono używając 5 ml etanolu na gram związku, natomiast chlorowodorki 2-aminopropanolu i 3-aminopropanolu krystalizowano używając 1 ml etanolu na gram związku. W tych warunkach otrzymano: 77,8 g chlorowodorku etanoloaminy (79,7%); 77,24 g chlorowodorku 2-aminopropanolu (69,2%) oraz 62,30 g chlorowodorku 3-aminopropanolu (55,8%).

Po odsączeniu związku miały postać śnieżnobiałych kryształów, które osuszano z resztek rozpuszczalnika w suszarce próżniowej (temperatura 40-50°C, ciśnienie ~10 mbar). Chlorowodorek 3-aminopropanolu w trakcie suszenia uległ stopieniu, przechodząc w lepłą, bezbarwną ciecz (która krystalizuje po umieszczeniu w lodówce).



Rys. 62. Krystalizacja chlorowodoru 3-amino-1-propanolu zainicjowana przez wkroplenie na schłodzoną szalkę ciekłego azotu

- **Chlorowanie chlorowodorków hydroksyalkiloamin**

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczano 0,06 mol wybranego chlorowodoru hydroksyalkiloaminy i 5 ml chloroformu. Następnie kolbę zanurzano w łaźni lodowej, włączano mieszadło magnetyczne i wkraplano roztwór 8,68 g (0,073 mol) SOCl_2 w 25 ml CHCl_3 utrzymując temperaturę poniżej 10 °C. Obserwowano przy tym jedynie niewielki efekt egzotermiczny, a cały proces był łatwy w kontroli. Po zakończeniu dodawania łaźnię zamieniano na glicerynową, i ogrzewano zawartość kolby do wrzenia, po czym utrzymywano w tym stanie przez 3 godz. W tym czasie w kolbie powstawała gęsta zawiesina o kolorze jasnobrażowym. Po ochłodzeniu odsączano frakcję stałą i przemywano dwukrotnie niewielką ilością zimnego chloroformu, a następnie niezwłocznie rekrystalizowano z minimalnej objętości etanolu.

W przypadku 3-CPA*HCl po odsączeniu uzyskano surowy produkt barwy lekko żółtej, który ponownie rekrystalizowano z EtOH (1 ml/g). Uzyskano 3,76 g (48,4%) czystego produktu.

Rekrystalizacja 2-CPA*HCl wymagała użycia 2 ml EtOH na 1 gram związku. Uzyskano 2,47g (31,8%) produktu barwy białej. Straty podczas krystalizacji tego związku są większe z powodu jego stosunkowo dobrej rozpuszczalności w zimnym etanolu. Dlatego zateżano przesącz przez odparowanie części rozpuszczalnika, uzyskując dodatkową porcję produktu. Sumaryczna wydajność wzrasta wtedy do 45,1%.

W przypadku 2-CEA*HCl rekrystalizację prowadzono używając 2 ml EtOH na gram związku. Masa oczyszczonego produktu wynosiła 4,51g (64,8%).

Na podstawie powyższych eksperymentów stwierdzono, że chociaż otrzymanie chlorowodorków alkoholoamin jest czasochłonne, to wyższe wydajności, zmniejszenie początkowego efektu egzotermicznego oraz nieco łatwiejszy proces oczyszczania uzasadniają ich stosowanie jako substratów w syntezie chloroalkiloamin. Skalę syntezy powiększono 5-krotnie, nie zauważając przy tym żadnych problemów, o ile produkt został dokładnie odmyty zimnym chloroformem. Wydajność syntez w tej skali wynosiła: 23,77g 2-CEA*HCl (68,3%), 21,42g 3-CPA*HCl (55,1%) oraz 20,81g 2-CPA*HCl (53,5%).

- **Synteza (chloroalkilo)nitroguanidyn**

Procedura syntezy (chloroalkilo)nitroguanidyn wyglądała następująco: w zlewce o pojemności 150 ml wyposażonej w termometr oraz mechaniczne mieszadło łopatkowe, sporządzano roztwór 3,95 g wodorotlenku sodu w 25 ml wody. Roztwór ochładzano na łaźni lodowej do $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i szybko dodawano 0,1 mola wybranego chlorowodoru chloroalkiloaminy. Po kilku minutach mieszania, do uzyskanego klarownego roztworu wolnej aminy wprowadzano porcjami 11,04 g (0,075 mol) MNNQ, utrzymując temperaturę $5\text{-}10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podobnie jak w przypadku reakcji z hydroksyalkiloaminami, reakcji towarzyszyło wydzielanie gazu, który unosił część powstającego produktu powodując tworzenie piany (rys. 63). Intensywność tego zjawiska różniła się między pochodnymi – najbardziej intensywne było ono przy syntezie pochodnej 2-chloroetylowej. Aby mu przeciwdziałać, w miarę postępu reakcji konieczne jest zwiększanie prędkości obrotowej mieszadła.



Rys. 63. Zdjęcie mieszaniny reakcyjnej w trakcie syntezy 2-CPNQ

Po dodaniu całości MNNQ mieszaninę kondycjonowano przez godzinę w $5\text{-}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ po czym odsączono produkt na lejku Büchnera, przemywano niewielką ilością zimnej wody i suszono. Surowy produkt oczyszczano przez rekrytalizację z etanolu.

W przypadku (2-chloroetylo)nitroguanidyny (2-CENQ) po rekrytalizacji z 5 ml/g EtOH uzyskano 8,21 g (65,7%) czystego związku, który topi się w $119,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, zestala, a następnie ponownie topi z rozkładem w $179,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dla (2-chloropropylo)nitroguanidyny (2-CPNQ) wydajność po rekrytalizacji z 6 ml/g mieszaniny etanolu z wodą (9:1) wyniosła 10,19 g (75,3%). Produkt topi w $141\text{-}143\text{ }^{\circ}\text{C}$, a następnie ulega rozkładowi.

Natomiast (3-chloropropylo)nitroguanidynę (3-CPNQ) rekrytalizowano z 3 ml/g EtOH uzyskując 5,14 g (37,9%) czystego związku który topi się w $101\text{-}103\text{ }^{\circ}\text{C}$, ponownie zestala ok. $123\text{ }^{\circ}\text{C}$ po czym rozkłada się powyżej $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- **Synteza (azydoalkilo)nitroguanidyn**

Ogólna procedura syntezy (azydoalkilo)nitroguanidyn przebiegała następująco: w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termoparę, mieszadło magnetyczne i łaźnię glicerynową umieszczano 10 mmol wybranej (chloroalkilo)nitroguanidyny i 35 ml wody. Po uruchomieniu mieszadła układ ogrzewano do $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ w celu rozpuszczenia substratu. W przypadku pochodnej 2-chloropropylowej, ze

względu na jej słabą rozpuszczalność w wodzie konieczne było zwiększenie objętości rozpuszczalnika do 75 ml. Po utworzeniu klarownego roztworu, w jednej porcji dodawano 0,75 g (11,5 mmol) azydku sodu i kondycjonowano reakcję w temperaturze 70 °C przez 18 godz., po czym ochładzano do <5 °C w celu wytrącenia osadu, który przemywano możliwie małą ilością lodowatej wody i po wysuszeniu oczyszczano przez rekrystalizację.

W przypadku (2-azydoetylo)nitroguanidyny (2-AENQ) po rekrystalizacji z 5 ml/g wody uzyskano 1,24 g (71,7%) czystego produktu topiącego się z rozkładem w 184 °C.

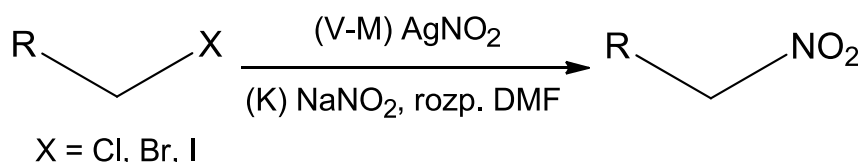
Dla (2-azydopropyl)nitroguanidyny (2-APNQ) wydajność po rekrystalizacji z 15 ml/g wody wydajność wynosiła 1,24g (66,1%). Produkt topi się z rozkładem w 193,5 °C.

Natomiast (3-azydopropyl)nitroguanidynę (3-APNQ) rekrystalizowano z 10 ml/g wody, uzyskując 1,31 g (69,8%) czystego produktu topiącego się z rozkładem w 175 °C.

Ponadto dla każdego związku dokonano także trzykrotnego powiększenia skali reakcji. Nie zaobserwowano negatywnego wpływu takiej modyfikacji na czystość uzyskiwanych produktów, natomiast skutkowała ona zwiększeniem wydajności syntez o ok. 5-10%.

4.2.2.3. Próby syntezy pochodnych nitroalkilowych

Ponieważ nitroalkiloaminy o krótkich łańcuchach alkilowych są związkami relatywnie mało stabilnymi i niedostępnymi w handlu w żadnej formie, a ich synteza jest bardzo skomplikowana (wymaga destylacji w wysokiej próżni), jako dogodną strategię syntezy (nitroalkilo)nitroguanidyn wytypowano reakcje Victora-Meyera, lub stanowiącą jej modyfikację reakcję Kornbluma. Polegają one na wymianie halogenu na grupę nitrową w reakcji odpowiednio z azotanami(III) srebra lub sodu (w tym drugim przypadku rozpuszczalnikiem musi być N,N-dimetyloformamid) (rys. 64). Przesunięcie równowagi w kierunku pożądanego produktu następuje na skutek wytrącania się nierozpuszczalnych w środowisku reakcji korespondujących soli halogenkowych.



Rys. 64. Schemat reakcji Victora-Meyera (V-M) oraz Kornbluma (K)

Ponieważ w dostępnej literaturze nie znaleziono informacji na temat przebiegu tych reakcji w związkach o strukturze podobnej do alkilonitroguanidyn, zdecydowano się prowadzić próby w kierunku otrzymania jednej pochodnej nitroalkilowej, i w razie powodzenia zaadaptować warunki syntezy do pozostałych planowanych związków. Do tego celu wybrano (2-nitroetylo)nitroguanidynę (2-NENQ).

Ze względu na większą dostępność i znacząco mniejszy koszt azotanu(III) sodu, badania rozpoczęto od reakcji Kornbluma. Reakcje prowadzono przez 24 godz. w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Jednakże niezależnie od tego, czy jako prekursor wykorzystywano pochodną 2-chloroetylową (2-CENQ), czy też zsyntezowaną w analogiczny sposób pochodną 2-bromoetylową (2-BENQ), na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, iż jedynymi produktami, jakie wytrącają się w wyniku tej reakcji są nieprzereagowane substraty oraz niewielka ilość chlorku sodu.

Ponieważ ze względu na wysoką temperaturę wrzenia i niską prężność par rozpuszczalnika całkowite odparowanie DMF z przesączu poreakcyjnego okazało się niemożliwe, postanowiono podjąć próby uzyskania 2-NENQ w reakcji Victora-Meyera prowadzonej w środowisku wodnym. Azotan(III) srebra, stanowiący substrat tej reakcji przygotowano w zaciemnionym pomieszczeniu przez zmieszanie wodnych roztworów azotanu(III) sodu i azotanu(V) srebra. Odsączony osad po wysuszeniu przechowywano w butelce z ciemnego szkła, aby zapobiec jego fotolitycznemu rozkładowi.

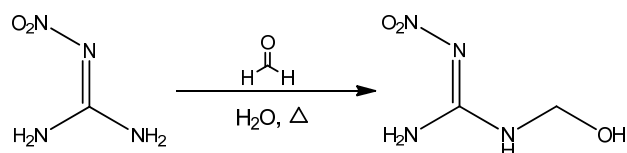
Syntezy prowadzono w temperaturze pokojowej oraz 70 °C i kondycjonując przez 24 lub 48 godzin. Po zakończeniu kondycjonowania nadmiar soli srebra neutralizowano przez dodanie roztworu chlorku sodu, odsączano wytrącony osad i odparowywano przesącz do sucha, a stałą pozostałość ekstrahowano gorącym etanolem. Jednakże niezależnie od zastosowanych warunków i prekursora, po reakcji uzyskiwano głównie nieprzereagowany substrat.

Jako że niska aktywność zastosowanych prekursorów mogła wynikać z obecności w ich cząsteczkach silnie elektronoakceptorowej grupy nitrowej, zdecydowano się sprawdzić, czy analogiczna pochodna guanidyny okaże się bardziej podatna na wymianę halogenu.

W tym celu w sposób analogiczny do opisanego w punkcie 4.2.2.1. azotanu(V) (3-hydroksypropylo)guanidyny (3-HPGuN), przygotowano azotan(V) (2-chloroetylo)guanidyny. Związek ten (po alkalizacji soli) kondycjonowano w temperaturze pokojowej z dużym (4 ekwiwalenty molowe) nadmiarem azotanu (III) srebra. Po 24 godzinach nadmiar soli srebra zneutralizowano roztworem chlorku sodu, oddzielano osad a przesącz odparowano i ekstrahowano gorącym etanolem. Jednakże i w tym przypadku na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, iż reakcja zachodzi jedynie w niewielkim stopniu, a wydzielenie pożądanej pochodnej nitroalkilowej jest niemożliwe. Wobec powyższych rezultatów, zrezygnowano z dalszych prób uzyskania (nitroalkilo)nitroguanidyn na drodze reakcji Victora-Meyera i Kornbluma.

4.3. Synteza przez kondensację z formaldehydem

Jedną z interesujących pochodnych NQ, której właściwości nie zostały dotychczas szerzej opisane w literaturze jest (hydroksymetylo)nitroguanidyna (HMNQ). Dostępne informacje na temat tego związku ograniczają się praktycznie wyłącznie do metody jego otrzymywania (rys. 65) oraz temperatury topnienia. Żadne z dostępnych źródeł literaturowych nie podaje właściwości istotnych z punktu widzenia zastosowania jako materiał wysokoenergetyczny.



Rys. 65. Schemat syntezy (hydroksymetylo)nitroguanidyny

HMNQ wydaje się interesującym związkiem przede wszystkim ze względu na niski koszt substratów oraz potencjalnie duże możliwości wykorzystania go jako prekursora do syntezy innych pochodnych. Jak zaznaczono w punkcie 3.4.2., wg. literatury możliwa jest m. in. kondensacja HMNQ z trinitrometanem, w wyniku której powstaje

2,2,2-trinitroetylonitroguanidyna. Tym samym HMNQ, mimo iż nie zawiera nienasyconego fragmentu alkenylowego, wydaje się zachowywać jak akceptor w reakcji addycji Michaela.

4.3.1. Próby wstępne

Badania nad HMNQ rozpoczęto od zweryfikowania przedstawionych w literaturze przepisów preparatywnych dotyczących syntezy tego związku i zbadania czystości uzyskanych na ich podstawie produktów.

- **Synteza w oparciu o metodę przedstawioną w pracy [107]**

W kolbie trój szyjnej o pojemności 50 ml wyposażonej w chłodnicę, termoparę i mieszadło magnetyczne umieszczono 2,08 g (20 mmol) drobnokrystalicznej nitroguanidyny i 9,6 ml wody. Kolbę umieszczono nad łaźnią glicerynową rozgrzaną do 120 °C. Dodano 4,4 ml (60 mmol) 37% wodnego roztworu formaldehydu i natychmiast zanurzono w łaźni, aby jak najszybciej ogrzać mieszaninę do wrzenia. Po 5 minutach osiągnięto temperaturę 98 °C, a roztwór zaczął się klarować. Mieszanie kontynuowano przez kolejne 3 minuty – w tym czasie nitroguanidyna uległa całkowitemu rozpuszczeniu. Roztwór przelano do zlewki, którą umieszczono w łaźni lodowej, i szybko schłodzono do temperatury pokojowej. Wytrąciła się duża ilość białego osadu, który przybrał konsystencję gęstej pasty. Osad odsączono pod próżnią i wysuszono, uzyskując 1,78 g białego, pylistego produktu. W trakcie badania temperatury topnienia nie zauważono widocznych przemian, jednak krzywa transmisji światła przez próbkę wykazywała przemianę w temperaturze 208 °C. Na podstawie wyników analizy elementarnej stwierdzono, iż reakcja prowadzona tą metodą zachodzi, lecz uzyskiwany produkt jest bardzo zanieczyszczony nieprzereagowaną nitroguanidyną. Oszacowano, że otrzymany produkt zawiera ok. 50 % NQ

- **Synteza wg. patentu [108]**

Lepsze rezultaty osiągnięto stosując metodykę opisaną w patencie US 3035094 [108]. Jest ona podobna do metody opisanej poprzednio, lecz wykorzystuje się bardziej rozcieńczone roztwory, a także buforowanie pH za pomocą niewielkiego dodatku wodorowęglanu sodu.

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termoparę i mieszadło magnetyczne umieszczono 5,2 g (50 mmol) drobnokrystalicznej nitroguanidyny. Następnie w osobnej zlewce sporządzono roztwór 0,1 g wodorowęglanu sodu (bufor pH ~7-8) w 45 ml wody, po czym dodano do niego 4,1 g (50 mmol) 37% wodnego roztworu formaldehydu. Kolbę umieszczono nad łaźnią glicerynową o temperaturze 100 °C, w jednej porcji wprowadzono roztwór formaldehydu i ogrzewano przez 15 minut. W tym czasie nastąpiło rozpuszczenie się większości nitroguanidyny (zawartość kolby przybrała postać lekko mętnego roztworu), a temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągnęła 90 °C. Po upływie okresu kondycjonowania mieszaninę reakcyjną przesączono na gorąco celem oddzielenia nieprzereagowanej nitroguanidyny, po czym szybko ochłodzono roztwór do temperatury pokojowej. Spowodowało to wytrącenie dużej ilości białego osadu, który odsączono pod próżnią i wysuszono. Uzyskano 5,10 g produktu. Wykorzystując wyniki analizy elementarnej oszacowano, że w tych warunkach ok. 85% nitroguanidyny przereagowało do (hydroksymetylo)nitroguanidyny.

- **Próby rekrytalizacji i ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi**

W celu oczyszczenia uzyskanej próbki (hydroksymetylo)nitroguanidyny podjęto próbę rekrytalizacji. Odważoną porcję 2,5 g HMNQ zsyntezowanej wg. metody przedstawionej w [108] umieszczono wraz z mieszadłkiem magnetycznym w zlewce 50 ml, dodano 5 ml wody, i ogrzano w łaźni o temperaturze 100 °C. Po ogrzaniu mieszaniny do temperatury bliskiej wrzenia konieczne okazało się dodanie kolejnych 5 ml wody aby uzyskać pełne rozpuszczenie. Następnie zlewkę odstawiono do powolnego ochłodzenia do temperatury pokojowej, podczas którego wytrącił się biały osad. Po jego odsączeniu i wykonaniu analizy elementarnej stwierdzono jednak, iż rekrytalizowana próbka zawiera więcej zanieczyszczeń niż surowy produkt reakcji, co może świadczyć o zachodzeniu niepożądanych reakcji następczych w warunkach rekrytalizacji.

Podjęto także próbę ekstrakcji HMNQ z próbki za pomocą rozpuszczalników organicznych, w których nitroguanidyna nie rozpuszcza się. W tym celu wykorzystano bezwodny metanol oraz acetonitryl. Do dwóch zlewek o pojemności 100 ml odważono po 0,5 g poprzednio zsyntezowanej HMNQ i wrzuciono mieszadła magnetyczne. Następnie porcjami po 10 ml dodawano rozpuszczalnik, i doprowadzano do wrzenia, po czym oceniano, czy próbka ulega rozpuszczeniu. Badanie prowadzono aż do osiągnięcia objętości rozpuszczalnika 50 ml (100 ml/g HMNQ). W obu przypadkach nie zaobserwowano pełnego rozpuszczenia osadu, wobec czego oddzielono go przez sączenie na gorąco. Przesącze odparowano, w wyniku czego w obu przypadkach uzyskano biały, puszysty osad. W przypadku metanolu z roztworu odzyskano 80,1% pierwotnej masy próbki, natomiast dla acetonitrylu wartość ta wynosiła 74,8%.

Uzyskane produkty ekstrakcji oraz nierozpuszczone pozostałości poddano analizie elementarnej, jednakże jej wyniki wskazały, iż w obu przypadkach ogrzewanie HMNQ w środowisku rozpuszczalnika organicznego prowadzi do rozkładu lub następczych reakcji tego związku, w wyniku czego uzyskuje się próbki o czystości znacznie mniejszej od czystości surowego produktu. W związku z tym należy przyjąć, iż oczyszczenie HMNQ na drodze klasycznych technik rekrytalizacji lub ekstrakcji nie jest możliwe.

4.3.2. Optymalizacja syntezy HMNQ

Ze względu na problemy z oczyszczaniem HMNQ na drodze rekrytalizacji/ekstrakcji, podjęto próby zmodyfikowania warunków reakcji opisanych w patencie [108], aby otrzymać możliwie czysty produkt bezpośrednio w wyniku syntezy. W tym celu postanowiono przeprowadzić szereg reakcji, aby zbadać wpływ temperatury, czasu kondycjonowania oraz stosunku molowego reagentów na czystość uzyskiwanych produktów, którą szacowano na podstawie analizy składu pierwiastkowego próbki. Było to możliwe, ponieważ w oparciu o badania spektroskopowe próbki uzyskanej na podstawie bazowego przepisu wykazano, że głównymi produktami reakcji są (hydroksymetylo)nitroguanidyna oraz nieprzereagowana nitroguanidyna, natomiast pozostałe produkty kondensacji występują jedynie w niewielkich ilościach. Poprawność przyjętej hipotezy potwierdziły także na późniejszym etapie rezultaty analizy termicznej wybranych próbek HMNQ.

Syntezy prowadzono metodą identyczną jak dla oryginalnego patentu, zmieniając jedynie zakres temperaturowy, czas kondycjonowania lub ilość formaldehydu. W tym ostatnim

przypadku modyfikowano ilość rozpuszczalnika, aby skompensować dodatkową ilość wody wprowadzaną wraz z formaliną. W pierwszym etapie badań optymalizacyjnych konieczne było dobranie temperatury oraz czasu reakcji. Przeprowadzono syntezę w przedziałach temperaturowych 70-75 °C, 80-85 °C i 90-95 °C. W najniższej temperaturze zaobserwowano dużą trudność w rozpuszczaniu się nitroguanidyny i nie osiągnięto klarownego roztworu nawet po 30 minutach ogrzewania. Uzyskany produkt cechował się relatywnie wysoką czystością, jednak ze względu na niepełne rozpuszczenie NQ, którą po reakcji trzeba było oddzielić przez sączenie na gorąco, uzyskana wydajność była najniższa ze wszystkich przeprowadzonych syntez. Z tego powodu zdecydowano się nie kontynuować eksperymentów w temperaturze 70-75 °C.

Natomiast podczas prób w temperaturze 80-85 °C i 90-95 °C nie stwierdzono większych problemów z osiągnięciem praktycznie całkowitego rozpuszczenia substratu w ciągu ok. 10 minut. Ponadto zauważono, iż w tych warunkach czystość produktu istotnie pogarsza się jeżeli reakcja jest prowadzona dłużej niż 15 minut. Wyniki badań optymalizacyjnych czasu i temperatury prowadzenia reakcji zestawiono w tabeli 40.

Tabela 40. Rezultaty wstępnych badań optymalizacyjnych czasu i temperatury prowadzenia syntezy HMNQ

Stosunek NQ:CH ₂ O	Temperatura [°C]	Czas reakcji [min]	Masa produktu [g]	Czystość [%]	Wydajność skorygowana [%]
1:1	70-75	30	3,43	87,0	44,5
1:1	80-85	10	5,4	85,0	68,5
		15	4,96	86,5	64,0
		20	5,01	83,0	62,1
		30	5,15	78,5	60,3
1:1	90-95	10	5,45	76,0	61,8
		15	5,37	75,0	60,1
		20	5,2	70,0	54,3
		30	4,3	71,0	45,6

Następnie zbadano wpływ zmian stosunku molowego formaldehydu do nitroguanidyny w jednej z wybranych temperatur (tabela 41). Aby zapewnić możliwie szybkie i jednolite rozpuszczanie się nitroguanidyny, ten etap prac optymalizacyjnych zdecydowano się przeprowadzić w wyższej temperaturze (90-95 °C). Zauważono, iż przy zachowaniu krótkiego czasu kondycjonowania, zastosowanie nawet niewielkiego nadmiaru formaldehydu istotnie poprawia czystość i wydajność uzyskiwania HMNQ. Gdy nadmiar CH₂O wynosił 30% lub więcej, różnice w czystości uzyskanych produktów w syntezach trwających 10 lub 15 minut zanikały. Z tego powodu, ze względu na potencjalne zwiększanie skali w przyszłości, zdecydowano się prowadzić dalsze badania prowadząc reakcje tylko przez 15 minut. Co prawda wiąże się to z koniecznością akceptacji niewielkiego obniżenia wydajności, lecz jednocześnie zapewnia potencjalnie większą powtarzalność przy stosowaniu większych układów reakcyjnych, gdzie dogrzanie do temperatury reakcji może zająć więcej czasu.

Następnie przeprowadzono w dwóch temperaturach serię syntez optymalizacyjnych mające na celu zbadanie wpływu większych nadmiarów formaldehydu na czystość i wydajność uzyskiwanych produktów. Przeprowadzono szereg dodatkowych syntez w każdej z temperatur,

zwiększając stosunek molowy CH₂O do nitroguanidyny co 0,25 mol od 1,5x aż do 3,5x. Ponadto uzupełniono wyniki dla niższych stężeń formaldehydu w temperaturze 80-85 °C.

Kompletne zestawienie uzyskanych wyników zaprezentowano w tabeli 42, a także na rysunkach 66 i 67.

Tabela 41. Wstępne badanie wpływu stosunku molowego formaldehydu na czystość uzyskanej HMNQ

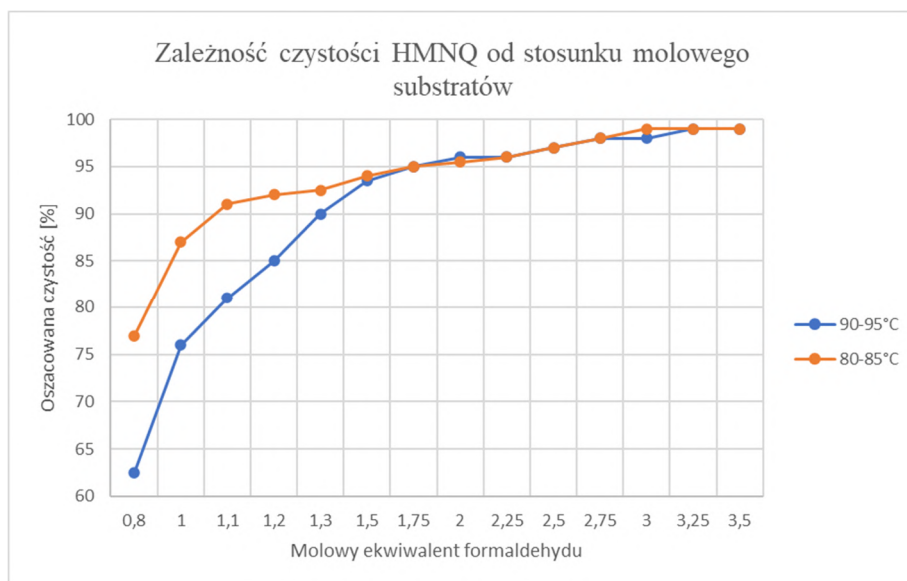
Temperatura [°C]	Czas reakcji [min]	stosunek NQ:CH ₂ O	Masa produktu [g]	Czystość [%]	Wydajność skorygowana [%]
90-95	10	1:1	5,45	76	61,8
		1:1,1	5,58	80	66,6
		1:1,2	5,45	85	69,1
		1:1,3	5,61	90	75,4
		1:1,5	5,62	93,5	78,4
	15	1:0,8	5,21	62,5	48,6
		1:1	5,37	75	60,1
		1:1,1	5,28	81	63,8
		1:1,2	5,42	85	68,8
		1:1,3	5,33	90	71,6
	1:1,5	5,23	93,5	73,0	

Tabela 42. Wyniki optymalizacji stosunku molowego reagentów w syntezie HMNQ

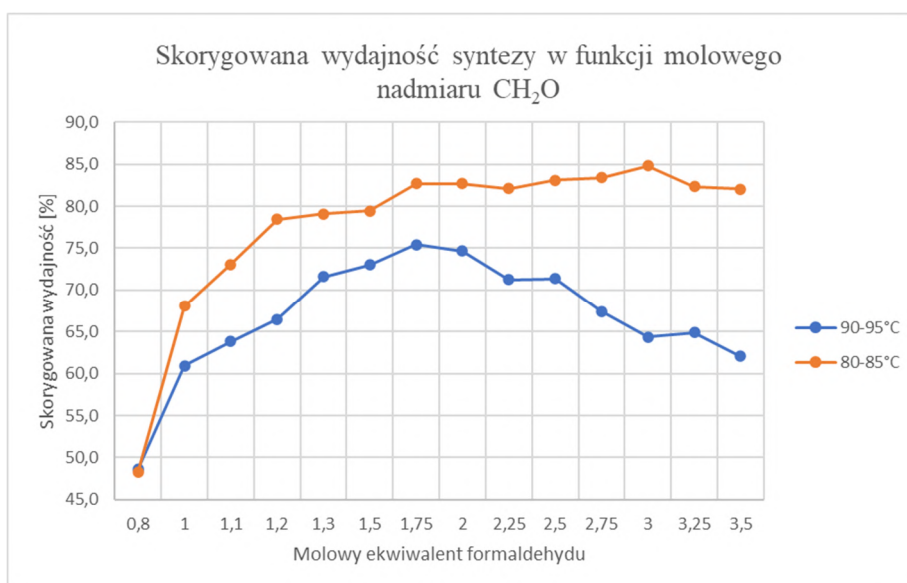
80-85 °C			90-95 °C		
stosunek NQ:CH ₂ O	Czystość [%]	Wydajność skorygowana [%]	stosunek NQ:CH ₂ O	Czystość [%]	Wydajność skorygowana [%]
0,8	77	48,3	0,8	62,5	48,6
1	87	68,0	1	76	60,9
1,1	91	73,1	1,1	81	63,8
1,2	92	78,4	1,2	85	66,5
1,3	92,5	79,1	1,3	90	71,6
1,5	94	79,4	1,5	93,5	73,0
1,75	95	82,7	1,75	95	75,4
2	95,5	82,7	2	96	74,7
2,25	96	82,1	2,25	96	71,2
2,5	97	83,1	2,5	97	71,4
2,75	98	83,4	2,75	98	67,4
3	99	84,8	3	98	64,4
3,25	99	82,3	3,25	99	64,9
3,5	99	82,0	3,5	99	62,1

Zastosowanie dużego nadmiaru formaldehydu (stosunek molowy CH₂O:NQ powyżej 3) pozwoliło w obu badanych temperaturach na uzyskanie (hydroksymetylo)nitroguanidyny o czystości sięgającej 98-99%. W temperaturze 80-85°C produkt otrzymuje się z wydajnością 82-84%. Natomiast w temperaturach z przedziału 90-95°C wydajność reakcji prowadzonych przy tak dużym nadmiarze formaldehydu jest mniejsza i wynosi 60-65%. W tej temperaturze

większą wydajność (ok. 75%) uzyskuje się gdy stosunek molowy $\text{CH}_2\text{O}:\text{NQ}$ wynosi 1,75-2. Produkt otrzymany w tych warunkach cechuje się jednak nieco mniejszą czystością (95-96%).



Rys. 66. Wykres zależności czystości HMNQ od zastosowanego ekwiwalentu molowego formaldehydu



Rys. 67. Wykres skorygowanej wydajności syntezy HMNQ w funkcji zastosowanego ekwiwalentu molowego formaldehydu

Badania optymalizujące warunki prowadzenia syntezy HMNQ zakończono określeniem wpływu skali syntezy na wydajność i czystość produktu. Reakcje prowadzono przez 15 minut w temperaturze bliskiej 90 °C, stosując 3,5-krotny nadmiar molowy formaldehydu. Czystość produktów otrzymanych w tej serii syntez oszacowano na podstawie ubytku masy w pierwszym etapie rozkładu HMNQ, który mierzono techniką TGA. Wyniki tych pomiarów potwierdzano wykonując analizą elementarną wybranych próbek. Rezultaty badań przedstawiono w tabeli 43.

Tabela 43. Rezultaty prób powiększania skali syntezy HMNQ

Powiększenie skali dla syntezy HMNQ: Temperatura 90 °C, czas reakcji 15 minut, stosunek molowy NQ:CH ₂ O 1:3,5			
Skala	Wydajność [%]	Ubytek masy (TG) [%]	Czystość (TG) [%]
1x	62,7	-22,15	98,9
2x	58,2	-21,72	97,0
4x	73,9	-21,65	96,7
8x	76,3	-22,12	98,8

We wszystkich przypadkach otrzymano produkty o satysfakcjonującej czystości z wydajnością dochodzącą do 76 %. Największą wydajność uzyskano po 8-krotnym powiększeniu skali syntezy. W tym przypadku reakcję prowadzono w reaktorze o innym kształcie, który umożliwiał szybsze ogrzanie mieszaniny reakcyjnej do 90 °C.

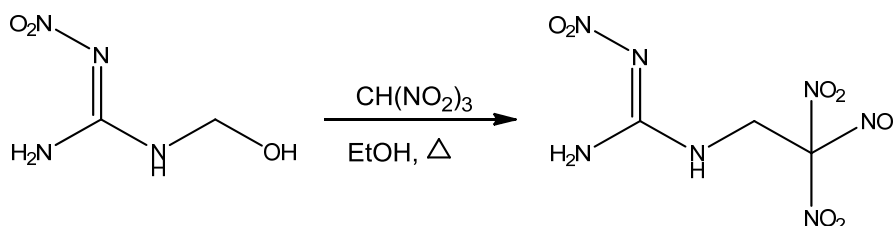
Ciekawostką może stanowić fakt, iż gdy po wytypowaniu optymalnych warunków syntezy HMNQ spróbowano zastosować je w kondensacji NQ z innym aldehydem (jako testowy związek zastosowano acetaldehyd), reakcja zupełnie nie zachodzi, a odsączony osad stanowi wyłącznie nieprzereagowana nitroguanidyna. Świadczy to o unikalnej reaktywności formaldehydu w tego typu kondensacjach.

4.3.3. Zastosowanie (hydroksymetylo)nitroguanidyny do syntezy innych pochodnych

Jak zaznaczono w punkcie 4.3. niniejszej pracy, HMNQ może stanowić interesujący prekursor w syntezie innych alkilopochodnych nitroguanidyny. Z tego powodu postanowiono zsyntezować i dokładniej zbadać już opisaną w literaturze pochodną (2,2,2-trinitroetylową), a także podjąć próby kondensacji HMNQ z innymi związkami.

- **Synteza (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidyny (2,2,2-TNENQ)**

Schemat syntezy (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidyny przedstawiono na rys. 68. Trinitrometan zsyntezowano wg metodyki przedstawionej w pracy [14] bezpośrednio przed syntezą.

**Rys. 68.** Schemat syntezy (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidyny

W trójzcyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termoparę oraz mieszadło magnetyczne sporządzono zawiesinę 4,00 g (30 mmol) (hydroksymetylo)nitroguanidyny w 45 ml 96% etanolu. Następnie w jednej porcji dodano 4,50 g (30 mmol) trinitrometanu i ogrzano za pomocą łaźni wodnej do wrzenia rozpuszczalnika, po czym utrzymywano w tej temperaturze przez 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną przesączono na gorąco w celu oddzielenia stałych zanieczyszczeń. Przesącz zateżono na wyparce próżniowej do ok. 30 ml, po czym dodano 40 ml wody. Spowodowało to wytrącenie

się osadu, który ponownie rozpuszczono przez ogrzanie zawartości kolby do 80 °C. Najpierw kolbę pozostawiono do powolnego chłodzenia na powietrzu, a następnie w lodówce, podczas którego nastąpiło wytrącenie 2,59 g (32,3%) lekko żółtych kryształów. Surowy produkt rekrytalizowano z 15 ml 96% etanolu, uzyskując 1,52 g (19,0%) oczyszczonego produktu w postaci białych, sześciennych kryształów.

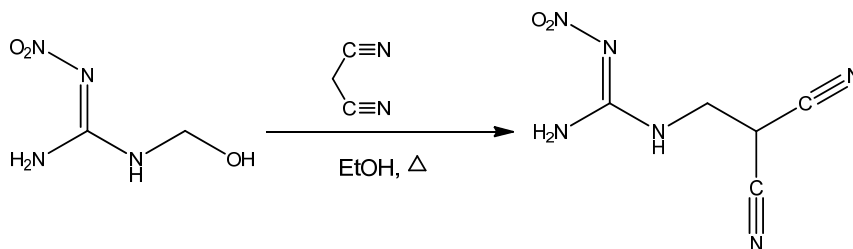
- **Kondensacja (hydroksymetylo)nitroguanidyny z malononitrylem**

Jednym z szeroko dostępnych związków stosowanych jako donor w reakcji kondensacji Michaela jest malononitryl. Potencjalny produkt kondensacji tego związku z HMNQ – (2,2-dicyjanoetylo)nitroguanidyna (2,2-DCENQ) – mogłaby być interesującym substratem wyjściowym do syntezy pochodnych podstawionych wysokoazotowymi pierścieniami heterocyklicznymi. Z tego powodu podjęto próby jej syntezy w warunkach analogicznych do kondensacji HMNQ z nitroformem (rys. 69).

W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 150 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termoparę i mieszadło magnetyczne umieszczono 4,00 g (30 mmol) (hydroksymetylo)nitroguanidyny. W osobnej zlewce sporządzono roztwór 1,98 g (30 mmol) malononitrylu w 45 ml etanolu, po czym w jednej porcji wprowadzono go do kolby i uruchomiono mieszadło. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i utrzymywano w tych warunkach przez 3 godz. W tym czasie nie nastąpiło pełne rozpuszczenie zawieszanej HMNQ, lecz w miarę upływu czasu mieszanina przyjmowała intensywnie żółtą barwę. Po zakończeniu okresu kondycjonowania, nierozpuszczony osad odsączono na gorąco, przemyto możliwie niewielką porcją zimnego etanolu i wysuszono. Miał on kolor biały z lekko żółtym odcieniem. Jego masa wynosiła 2,48 g. Wyniki analizy elementarnej wykazały, iż jest to głównie nieprzereagowana HMNQ.

Syntezę powtórzono w identyczny sposób, dodając jednak 0,3 g trietyloaminy rozpuszczonej w dodatkowych 15 ml etanolu. Mieszanina reakcyjna tym razem przybrała barwę ciemnopomarańczowo-czerwoną. Uzyskano 4,21g produktu barwy pomarańczowej, który ekstrahowano za pomocą roztworu wodno-etanolowego uzyskując 1,84 g produktu o barwie żółtej.

Wyniki analizy elementarnej wykazały, że nie udało się wyizolować czystego produktu, choć najprawdopodobniej reakcja kondensacji katalizowana zasadą częściowo zachodzi. Jednakże ze względu na potencjalnie wysoką czasochłonność procesu doboru warunków reakcji zaniechano dalszych prób uzyskania tej pochodnej.



Rys. 69. Schemat kondensacji HMNQ z malononitrylem

4.4. Badanie właściwości uzyskanych pochodnych

Po uzyskaniu szeregu alkilowych pochodnych nitroguanidyny z przyłączonymi do łańcucha dodatkowymi podstawnikami, zostały przebadane ich podstawowe właściwości, w zakresie podobnym do związków opisanych w rozdziale 3.7. Badania rozpoczęto od potwierdzenia czystości uzyskanych pochodnych za pomocą analizy elementarnej oraz trzech różnych technik spektroskopowych (spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia Ramana). Następnie wyznaczono wrażliwość związków na działanie bodźców uderzeniowego i tarcowego, a także zbadano ich stabilność termiczną. W ostatnim etapie wyznaczono parametry pozwalające na oszacowanie potencjalnych parametrów wybuchowych – gęstość rzeczywistą kryształów (za pomocą piknometru helowego), oraz ciepło spalania i entalpię tworzenia (technikami kalorymetrycznymi). Na ich podstawie, dokonano obliczenia prędkości i ciśnienia detonacji metodą Kamleta. Ponadto dla jednej z pochodnych przeprowadzono próbę zdolności do detonacji w ładunkach prasowanych o średnicy 30 mm.

4.4.1. Badania spektroskopowe

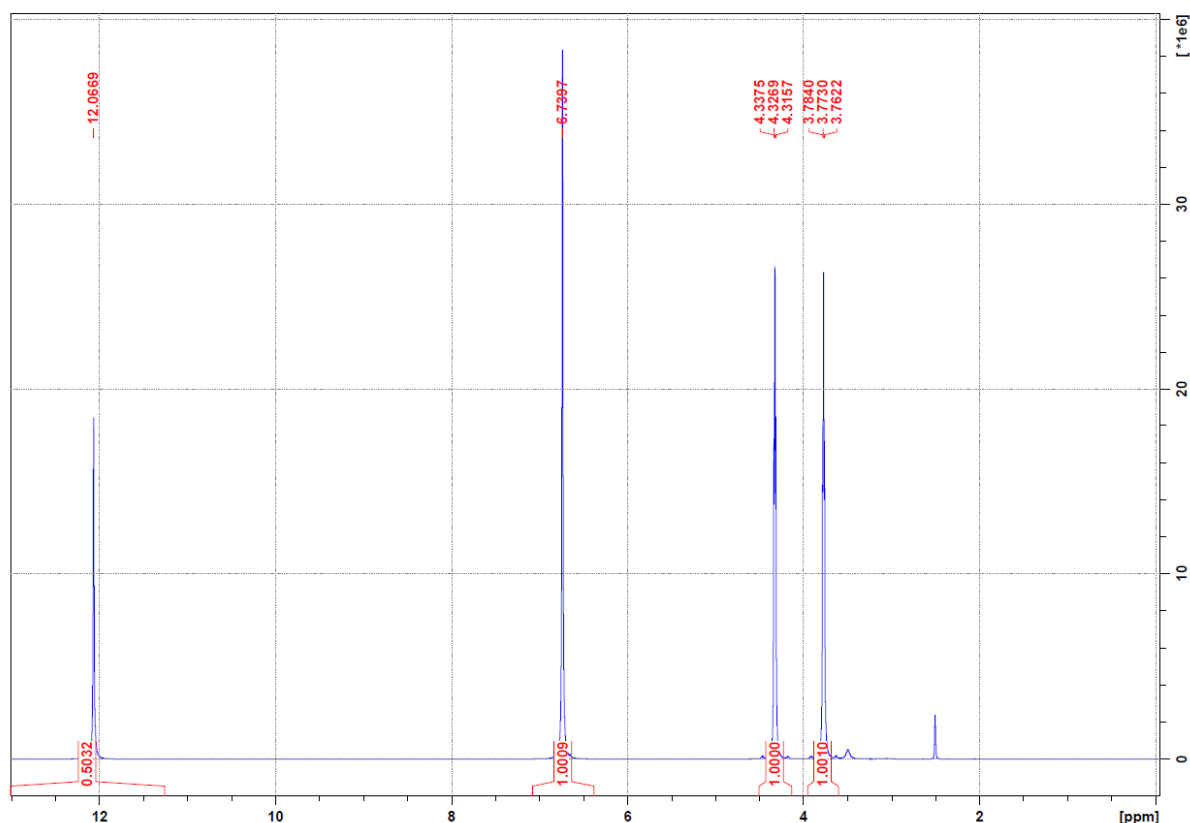
Aby potwierdzić uzyskanie docelowych pochodnych i ocenić ich czystość zastosowano kilka komplementarnych technik spektroskopowych:

4.4.1.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Podobnie jak w przypadku alkilopochodnych niezawierających dodatkowych grup funkcyjnych, dla każdego związku rejestrowano widma ^1H i ^{13}C , a w przypadkach, gdzie poprawne przypisanie sygnałów do struktury było utrudnione – także widma heterokorelacyjne (HSQC). Ze względu na duże wymiary graficznych form widm, w niniejszej pracy zaprezentowano tylko pojedyncze ich przykłady (rys. 70 i 72), natomiast komplet zamieszczono w suplemencie (Rys. S16-S31).

Przypisania poszczególnych sygnałów pochodzących od protonów w badanych pochodnych zestawiono w tabeli 44 (wraz z legendą oznaczeń w postaci rysunku 71).

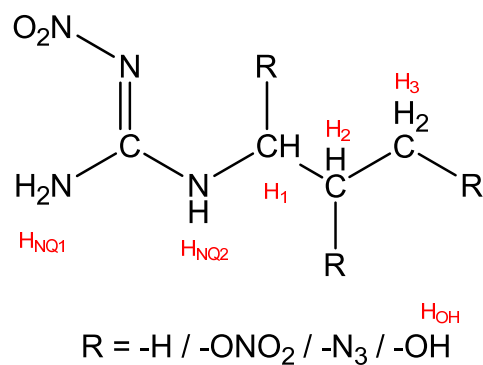
Na widmach ^1H -NMR najwyższymi wartościami przesunięć chemicznych, podobnie jak w przypadku niepodstawionych alkilonitroguanidyn cechują się protony grupy aminowej połączonej z łańcuchem alkilowym. Ich wartość jest uzależniona od rodzaju podstawnika energetycznego w łańcuchu alkilowym – dla azydopochodnych przesunięcia są znacznie większe, przekraczające wartość 12 ppm. Z kolei w przypadku protonów niepodstawionej grupy aminowej sytuacja jest odwrotna – wartości przesunięć dla tych jąder w azydopochodnych są mniejsze (ok. 6,75 ppm). Może to świadczyć o występowaniu interakcji grupy $-\text{N}_3$ z ugrupowaniem nitroguanidynowym, skutkującym przesunięciem ładunków cząstkowych w jego obrębie. W przypadku pochodnych z grupą azotanową(V), a także pochodnej hydroksymetylowej i 2,2,2-trinitroetylowej sygnały grup aminowych mają wartości podobne lub jedynie nieznacznie większe (8,52 - 8,90 ppm i 7,79 - 8,30 ppm) od alkilonitroguanidyn opisanych w punkcie 3.7.1.1. (8,3 - 8,7 ppm i 7,85 - 8,3 ppm), co może sugerować brak występowania tak silnych oddziaływań inter- i intramolekularnych jak w przypadku azydopochodnych.



Rys. 70. Widmo $^1\text{H-NMR}$ 2-AENQ

Sygnale protonów pochodzące od łańcucha alkilowego podobnie jak w przypadku niepodstawionych alkilnitroguanidyn co do zasady cechują się wartościami przesunięć malejącymi w kierunku terminalnego atomu węgla, jednak we wszystkich pochodnych są znacząco zwiększone dla protonów związanych z atomami węgla podstawionymi grupą eksplozoforową.

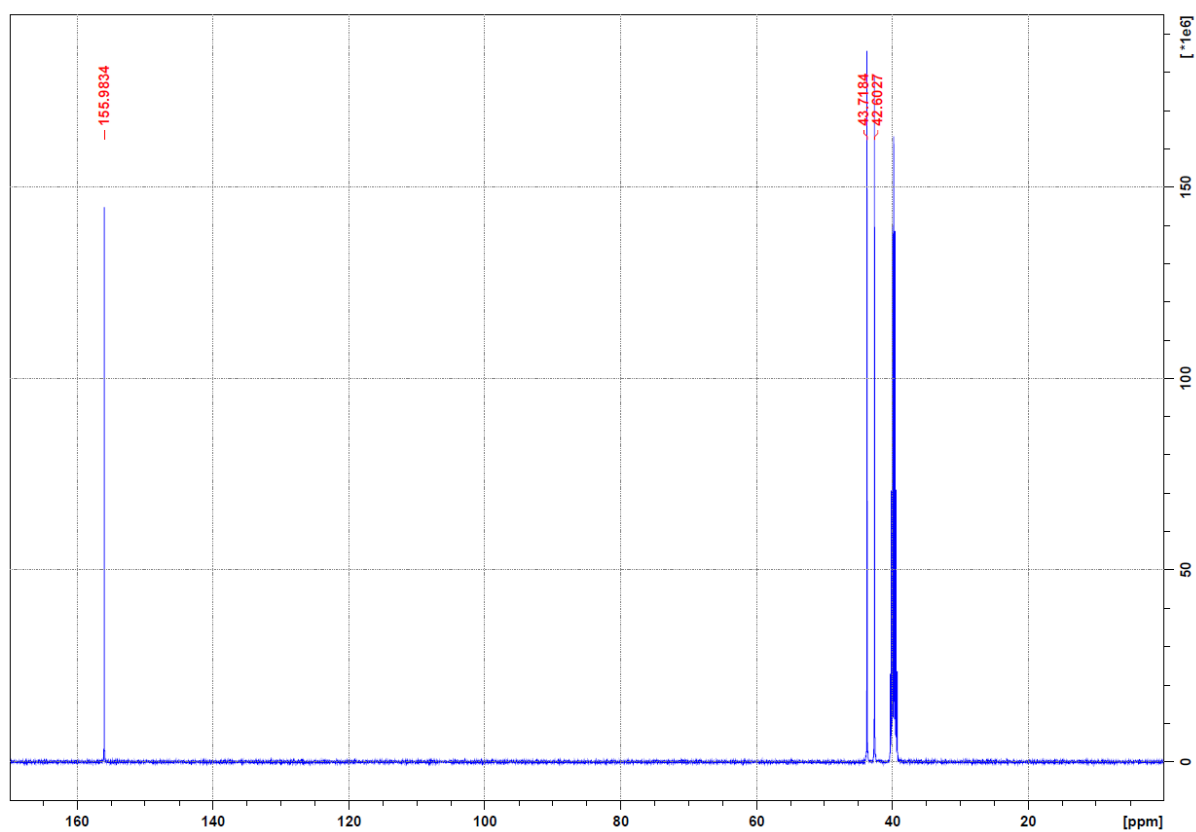
Poza sygnałami pochodzącymi od badanych związków, na widmach można zidentyfikować także sygnał o przesunięciu 2,5 ppm, pochodzący od resztkowych protonów występujących w rozpuszczalniku (DMSO- d_6). Na niektórych widmach obecne są także słabe sygnały o przesunięciu 2,76 ppm i 3,4 ppm, pochodzące odpowiednio od grupy hydroksylowej etanolu oraz wody, które w śladowych ilościach mogły zostać zamknięte w kryształach podczas oczyszczania. W widmach pochodnych zawierających grupę azotanową(V) zidentyfikowano obecność sygnałów pochodzących od śladowych ilości zanieczyszczeń: w przypadku 2-NIENQ występują one przy 3,25 ppm i 7,11 ppm, i prawdopodobnie pochodzą od śladów pochodnej hydroksylowej, która nie uległa znitrowaniu. Natomiast w przypadku 2-NIPNQ i 3-NIPNQ szczątkowe sygnały występują przy niższych przesunięciach: odpowiednio 1,05 ppm, 1,06 ppm i 1,98 ppm. Ich potencjalne źródło nie zostało zidentyfikowane.



Rys. 71. Schemat numeracji protonów przyjęty w tabeli 44

Tabela 44. Przypisania sygnałów w widmach ¹H-NMR do poszczególnych protonów w strukturze alkilonitroguanidyn funkcjonalizowanych dodatkowymi podstawnikami

Pochodna	H _{NQ1} [ppm]	H _{NQ2} [ppm]	H ₁ [ppm]	H ₂ [ppm]	H ₃ [ppm]	H _{OH} [ppm]
2-AENQ	6,74	12,07	3,77	4,33	-	-
2-APNQ	6,76	12,05	4,25	4,43	1,15	-
3-APNQ	6,74	12,04	3,43	1,95	4,13	-
2-NIENQ	8,04	8,61	3,55	4,61	-	-
2-NIPNQ	7,97	8,63	3,46	5,27	1,29	-
3-NIPNQ	7,93	8,57	3,25	1,90	4,54	-
HMNQ	8,30	8,90	4,61	-	-	5,91
2,2,2-TNENQ	7,79	8,52	5,26	-	-	-

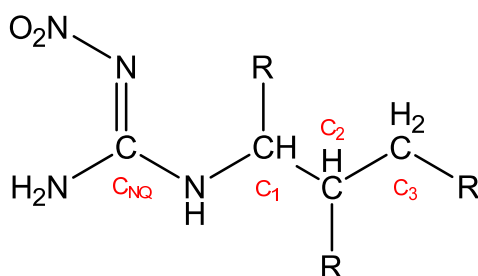


Rys. 72. Widmo ¹³C-NMR 2-AENQ

Przyporządkowania sygnałów na widmach ^{13}C -NMR zarejestrowanych dla alkilonitroguanidyn funkcjonalizowanych podstawnikami energetycznymi zestawiono w tabeli 45 wraz z objaśniającym schematem (rys. 73).

Najwyższą wartością przesunięcia chemicznego (155,80-159,99 ppm) wykazują sygnały pochodzące od atomów węgla ugrupowania nitroguanidynowego. Podobnie jak w przypadku widm protonowych, sygnały pochodzące od atomów węgla łańcucha alkilowego cechują się przesunięciami malejącymi w kierunku terminalnego atomu łańcucha, jednak ich wartość rośnie lokalnie dla atomu podstawionego grupami funkcyjnymi. Bardzo wysoką wartość przesunięcia chemicznego, na poziomie 125,71 ppm wykazuje węgiel C_2 w (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidynie. Jest to rezultat silnego oddziaływania odekranowującego grup nitrowych, wynikającego z ich elektronoakceptorowego charakteru. Relatywnie wysokimi wartościami przesunięć chemicznych (70-80 ppm) cechują się także atomy węgla połączone z grupami azotanowymi.

Oprócz sygnałów pochodzących od badanych związków, na widmach węglowych występuje także multiplet o przesunięciu 40 ppm, pochodzący od rozpuszczalnika (DMSO- d_6). W niektórych przypadkach można także zidentyfikować słabe sygnały o przesunięciach 18,9 i 56,5 ppm, pochodzące od śladowych ilości etanolu zaokludowanego podczas rekrystalizacji. Ponadto w widmie (2-nitroksyetylo)nitroguanidyny występuje także słaby sygnał położony przy 153 ppm, prawdopodobnie pochodzący od śladowych ilości pochodnej hydroksyetylowej, które nie uległy estryfikacji.



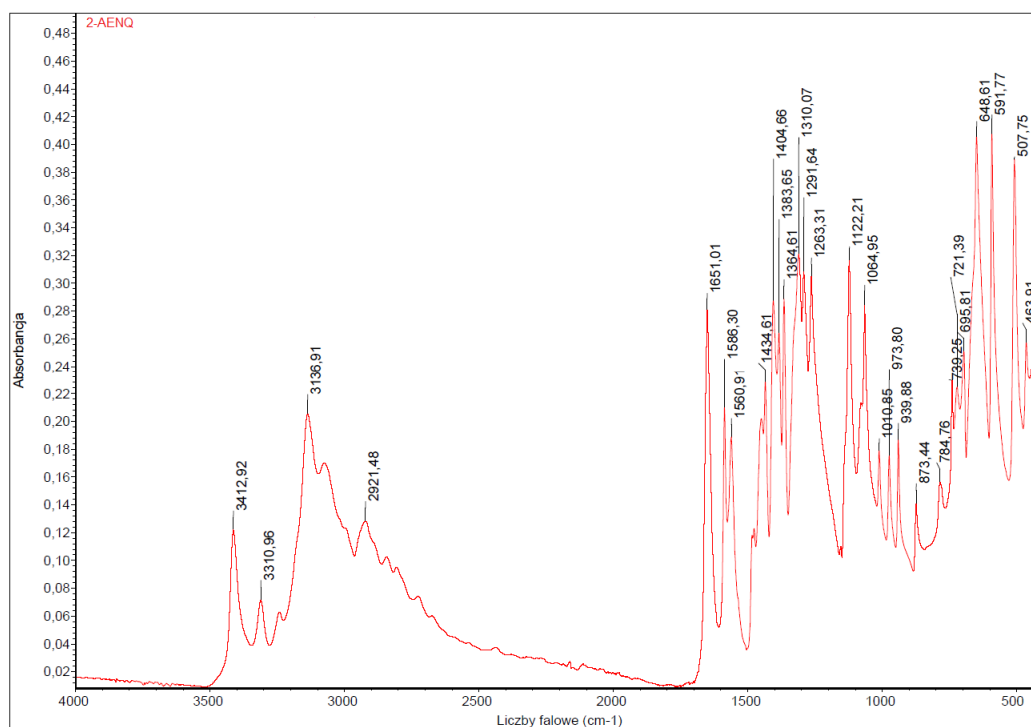
Rys. 73. Schemat numeracji atomów węgla przyjętej w tabeli 45

Tabela 45. Przypisania sygnałów o poszczególnym przesunięciu chemicznym do atomów węgla badanych alkilonitroguanidyn

Pochodna	C_{NQ} [ppm]	C_1 [ppm]	C_2 [ppm]	C_3 [ppm]
2-AENQ	159,99	42,61	43,72	-
2-APNQ	156,18	47,26	50,82	15,63
3-APNQ	155,80	42,53	26,14	42,78
2-NIENQ	159,82	38,52	72,10	-
2-NIPNQ	159,97	43,37	79,88	16,02
3-NIPNQ	159,79	37,67	26,12	71,78
HMNQ	159,99	64,90	-	-
2,2,2-TNENQ	159,54	43,89	125,71	-

4.4.1.2. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)

Ze względu na dużą objętość i liczbę graficznych postaci widm, w pracy przedstawiono jedynie pojedynczy ich przykład (rys. 74), oraz wyszczególnienie kluczowych pasm absorpcji w postaci tabeli (tab. 46). Natomiast pełny zestaw widm został zamieszczony w załączniku do pracy (rys. S40-S46).



Rys. 74. Widmo w podczerwieni 2-AENQ

Widma absorpcji w podczerwieni funkcjonalizowanych alkilonitroguanidyn są dość podobne do widm uzyskanych dla ich niepodstawionych analogów. Alkilonitroguanidyny zawierające w łańcuchach bocznych podstawniki energetyczne wykazują dwa pasma absorpcji w przedziale $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań rozciągających N-H w pierwszorzędowej grupie aminowej, oraz pojedyncze pasmo ok. $3170\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od analogicznych drgań grupy aminowej podstawionej łańcuchem alkilowym.

Fragment nitroguanidynowy można rozpoznać na podstawie pasma $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ związanego z drganiami rozciągającymi C=N grupy iminowej, a także pasm absorpcji odpowiadających drganiom grup nitrowych, występujących w zakresie $1600\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$ (drgania asymetryczne) oraz $1300\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ (symetryczne).

Z kolei sygnały pochodzące od drgań łańcucha alkilowego można zaobserwować w następujących zakresach: $3000\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$, związanym z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi C-H, $1470\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ pochodzącym od drgań deformacyjnych (w płaszczyźnie) grup metylenowych, a także $710\text{--}690\text{ cm}^{-1}$, odpowiadającym drganiom wahadłowemu grup metylenowych.

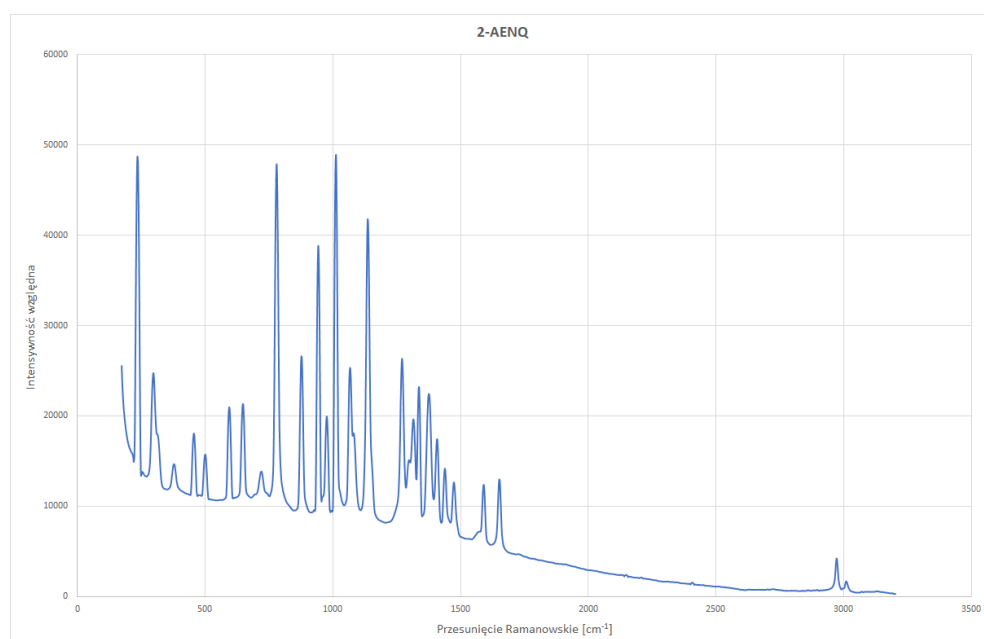
W przypadku nitroksyalkilopochodnych, można zaobserwować także występowanie pasma absorpcji około $860\text{--}840\text{ cm}^{-1}$, pochodzącego od drgań rozciągających C-O-N grup azotanowych. Natomiast pochodne podstawione grupą azydową wykazują pasmo absorpcji w przedziale $1330\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$, związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi tejże grupy.

Tabela 46. Zestawienie najważniejszych zidentyfikowanych pasm absorpcji w widmach ATR-FTIR próbek funkcjonalizowanych alkilonitroguanidyn

Rodzaj drgań	2-AENQ	2-APNQ	3-APNQ	2-NIENQ	2-NIPNQ	3-NIPNQ	HMNQ
rozciągające N-H aminy I-rzęd.	3413	?	3312	3402	3333	3368	3386
	3311	3296	3207	3244	3287	3317	?
rozciągające N-H aminy II-rzęd.	3137	3140	3134	3157	3117	3163	3167
rozciągające (asym.) C-H alkil.	2997 (D)	2986	2975	2963	2978	2963	2984
rozciągające C=N (imino)	1651	1659	1659	1627	1606	1651	1651
drżania asymetryczne N=O nitro	1586	1595	1588	1537	1545	1542	1590
deformacyjne CH ₂ w płaszcz.	1437	1455	1457	1432	1455	1460	1471
rozciągające sym. N=N=N	1310	1323	1327	-	-	-	-
drżania symetryczne N=O nitro	1291	1299	1301	1270	1260	1240	1270
rozciągające C-O-N (ONO ₂)	-	-	-	848	846	865	-
wachadłowe CH ₂ alkil.	696	?	709	699	712	701	-

4.4.1.3. Spektroskopia Ramana (SR)

Widma ramanowskie traktowano jako uzupełniające wobec danych uzyskanych z widm absorpcyjnych w podczerwieni. Ze względu na ich licznosc i dużą objętość, komplet widm w postaci graficznej zawiera suplement do pracy (rys. S54-S59). Przykładowe widmo przedstawiono na (rys. 75), natomiast przypisania maksimum pików o poszczególnych liczbach falowych do poszczególnych drgań badanych molekuł zestawiono w tabeli 47.



Rys. 75. Widmo Ramanowskie 2-AENQ

Porównując zarejestrowane widma z widmami niepodstawionych alkilonitroguanidyn, można stwierdzić, że po funkcjonalizacji w widmach pojawia się więcej pasm, choć są one położone raczej w zakresie niższych energii (liczby falowe < 1500 cm⁻¹).

Drgania wiązań w łańcuchu alkilowym korelują z pikami w zakresach 2970-2940 cm⁻¹ (drżania rozciągające CH₂), 1475-1450 cm⁻¹ (drżania zginające C-H) oraz 1350-1330 cm⁻¹ (drżania wachlarzowe grup metylenowych). Natomiast drżania wiązań w ugrupowaniu nitroguanidynowym dają sygnały w zakresach 1580-1610 cm⁻¹ (drżania rozciągające C-N, tzw. pasmo guanidynowe), 1150-1130 cm⁻¹ (drżania rozciągające N-H drugorzędowych grup aminowych), 960-940 cm⁻¹ (drżania kołyszące NH₂) i 790-770 cm⁻¹ (drżania kołyszące poza płaszczyznę grup nitroiminowych).

W widmach Ramana występują także liczne pasma pozwalające na zidentyfikowanie wprowadzonych grup funkcyjnych. Dla grup azotanowych są to pasma 1545-1535 cm⁻¹ (asymetryczne drżania rozciągające -O-NO₂), 1275-1260 cm⁻¹ (symetryczne drżania rozciągające -O-NO₂), 865-855 cm⁻¹ (drżania rozciągające N-O) i 575-565 cm⁻¹ (drżania w płaszczyźnie fragmentu NO₂ grupy azotanowej). Natomiast pasma pochodzące od grupy azydkowej można znaleźć w zakresach 1315-1300 cm⁻¹ (symetryczne drżania rozciągające N=N=N) i 595-580 cm⁻¹ (drżania deformacyjne N₃).

Tabela 47. Przypisania maksimów pików w widmach Ramana do odpowiadających im drżań w cząsteczkach alkilonitroguanidyn funkcjonalizowanych podstawnikami energetycznymi

Liczby falowe odpowiadające poszczególnym drżaniom [cm ⁻¹]						
Pochodna	2-AENQ	2-APNQ	3-APNQ	2-NIENQ	2-NIPNQ	3-NIPNQ
drżania NO ₂ w płaszcz. (azotan)	-	-	-	574	570	568
N ₃ deform.	594	592	579	-	-	-
drżania NO ₂ (azotan)	-	-	-	690	682	703
nitro/nitroimino	780	793	784	780	774	778
rozciągające N-O (azotan)	-	-	-	856	850	866
kołyszące NH ₂	943	953	939	949	959	943
rozciągające N-H drugorzęd. amin	1136	?	1132	1142	1152	1148
sym. rozciąg. -O-NO ₂	-	-	-	1273	1274	1261
sym. rozciąg. N=N=N	1315	1303	1307	-	-	-
wachlarzowe CH ₂	1337	1345	1354	1339	1341	1343
zginające C-H	1473	1457	1477	1453	1453	1462
azotanowe (-NO ₂ rozciąg. asym.)	-	-	-	1544	1535	1540
pasmo guanidynowe	?	1587	1593	1609	1610	1607
rozciągające CH ₂	2971	2941	2942	2969	2949	2939

4.4.2. Analiza elementarna

Podobnie jak w przypadku alkilonitroguanidyn opisanych w rozdziale 3.7.2., analiza elementarna była wykorzystywana także do rutynowej oceny rezultatów reakcji, natomiast w tabeli 48 zestawiono jedynie wyniki analizy składu pierwiastkowego związków,

w przypadku których udało się dobrać warunki prowadzenia syntezy oraz oczyszczania przez rekrytalizację.

Tabela 48. Wyniki analizy elementarnej funkcjonalizowanych pochodnych nitroguanidyny

	Zmierzone			Obliczone		
	C [%]	H [%]	N [%]	C [%]	H [%]	N [%]
2-BENQ	17,17	3,320	26,22	17,08	3,34	26,55
2-CENQ	21,83	4,366	33,47	21,63	4,24	33,64
2-CPNQ	26,74	5,088	31,11	26,6	5,02	31,02
3-CPNQ	26,34	5,025	30,91	26,6	5,02	31,02
2-AENQ	20,84	3,864	57,18	20,81	4,08	56,63
2-APNQ	25,70	4,83	52,28	25,67	4,85	52,39
3-APNQ	25,81	4,857	52,46	25,67	4,85	52,39
2-HENQ	24,39	5,580	38,08	24,33	5,44	37,83
2-HPNQ	29,85	6,207	34,47	29,63	6,22	34,55
3-HPGuN	26,79	6,671	31,06	26,67	6,71	31,1
2-NIENQ	18,8	3,571	36,35	18,66	3,65	36,26
2-NIPNQ	23,39	4,151	33,87	23,19	4,38	33,81
3-NIPNQ	23,08	4,120	33,63	23,19	4,38	33,81
2,2,2-TNENQ	13,33	1,644	35,85	13,49	1,89	36,71

Porównanie wyników pomiarów z wartościami obliczonymi na podstawie wzorów sumarycznych pozwala stwierdzić, że otrzymane związki cechują się dostatecznie wysoką czystością, aby mogły zostać wykorzystane w dalszych badaniach. Odchylenia w większości nie przekraczają 0,3 punktu procentowego. Również w przypadku pochodnych funkcjonalizowanych grupą azotanową(V), w których techniką NMR wykryto obecność zanieczyszczeń, wyniki analizy elementarnej są bardzo zbliżone do oczekiwanych. Największe odchylenie wartości zmierzonych od obliczonych występuje w przypadku zawartości azotu w (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidynie, który jest zaniżony o 0,86 punktu procentowego. Wynik ten jest trudny do wyjaśnienia, ponieważ w przypadku obecności zanieczyszczeń nieprzereagowanymi substratami, udział pozostałych pierwiastków powinien być zwiększony. Możliwe, iż odchylenie to wynika z gwałtownego charakteru rozkładu tego związku podczas spalania we wnętrzu analizatora elementarnego.

4.4.3. Wrażliwość na działanie bodźców mechanicznych

W przeciwieństwie do alkilnitroguanidyn opisanych w rozdziale 3.7.3, ich pochodne z podstawnikami energetycznymi różnią się istotnie wrażliwością na bodźce mechaniczne. Zazwyczaj w przypadku ich pobudzenia rozkładały się one w dość charakterystyczny sposób – nie dochodzi do gwałtownej dekompozycji całej próbki z wytworzeniem efektu akustycznego, lecz następował jedynie częściowy rozkład objawiający się wystąpieniem dymu lub zapachu spalenizny. Szczególnie w przypadku badania na kafarze Kasta po zainicjowaniu rozkładu większość materiału pozostawała sprasowana we wnętrzu zestawu cylinderek stalowych,

a symptomy rozkładu w postaci przebarwień i osmaień występowały jedynie punktowo. Taki charakter rozkładu może wynikać z niskiego bilansu tlenowego badanych związków.

W badaniu wrażliwości na uderzenie jedynym związkiem, który nie wykazywał oznak rozkładu nawet przy uderzeniu z największej stosowanej wysokości (odpowiadającej energii 25 J) była (3-nitroksypropylo)nitroguanidyna (3-NIPNQ). Natomiast pozostałe pochodne zawierające grupę azotanową(V) cechują się znacznie wyższą wrażliwością: 2-NIPNQ nie ulega pobudzeniu przy uderzeniu o energii 7 J, natomiast 2-NIENQ zaledwie 3 J. Tak duże różnice we wrażliwości związków z tego szeregu są trudne do jednoznacznego wyjaśnienia. Możliwe, iż struktura 3-NIPNQ pozwala na ułożenie łańcucha alkilowego w sieci krystalicznej związku w sposób, który zapewnia dodatkową stabilizację wiązań grupy azotanowej przez oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe.

Natomiast alkilonitroguanidyny funkcjonalizowane grupą azydkową wykazują mniejsze różnice we wrażliwości na bodźce uderzeniowe. Ich górna granica niewrażliwości zawiera się w przedziale 9-12 J. Jest to wartość relatywnie wysoka dla azydków organicznych, jednakże niższa np. od trotylu uznawanego za relatywnie mało wrażliwy na ten rodzaj bodźca. Szczegółowe rezultaty badań wrażliwości na uderzenie zestawiono w tabeli 49.

Tabela 49. Wrażliwość na uderzenie alkilonitroguanidyn z podstawnikami energetycznymi

Energia [J]	2-NIENQ	2-NIPNQ	3-NIPNQ	2-AENQ	2-APNQ	3-APNQ
25	+	+	-,-,-,-,-	+	-,-,+	+
24					-,-,+	
23					+	
22					-,-,,-,-,+	
21					-,+	
20	+	+		+	-,-,,-,-,+	+
19					-,+	
18					-,-,,-,-,+	
17					-,-,+,	
16					-,-,+	
15	+	+		+	+	+
14					+	-,-,+
13					-,+	-,-,,-,-,-,+
12					-,-,,-,-,-	-,-,+
11						-,-,,-,-,-
10	+	-,+		-,-,,-,+		
9	+	-,+		-,-,,-,-,-		
8	+	-,-,+,				
7	+	-,-,,-,-,-				
6	-,-,+					
5	-,-,,-,-,+					
4	-,-,+					
3	-,-,,-,-,-					

W badaniu wrażliwości na tarcie za pomocą aparatu tarcowego Petersa, w przeciwieństwie do swoich analogów alkilowych, alkilonitroguanidyny funkcjonalizowane podstawnikami energetycznymi wykazywały dużą wrażliwość (tabela 50). Dotyczy to przede

wszystkim związków zawierających grupę azotanową(V) – górna granica niewrażliwości dla wszystkich trzech pochodnych jest zbliżona lub równa 60 N. Jest to wartość porównywalna z pentrytem, który jest uznawany za punkt odniesienia rozgraniczający kruszące i inicjujące materiały wybuchowe. Natomiast pochodne azydkowe cechują się nieco mniejszą wrażliwością, która w przypadku 2-AENQ jest porównywalna z RDX. Pochodne z łańcuchem propylowym (2-APNQ i 3-APNQ) są nieco bardziej wrażliwe.

Tabela 50. Wrażliwość na tarcie alkilonitroguanidyn z podstawnikami energetycznymi

Obciążenie [N]	2-NIENQ	2-NIPNQ	3-NIPNQ	2-AENQ	2-APNQ	3-APNQ
360	+	+	+	+	+	+
230	+		+	+	+	+
218			+	+	+	+
184	+		+	+	+	+
150	+	-, -, +	+	-, -, +	+	+
126	+		+	-, -, -, -, -, -	+	-, +
116		+	+		+	-, +
111					-, +	-, -, -, +
103	-, +				-, -, -, +	-, -, -, -, -
94					-, -, -, -, -, -	
90	+	+				
80	-, -, +	+	-, +			
75	-, -, -, +	+	+, +			
68	-, -, +	-, +	-, -, -, -, -, -			
60	-, -, -, -, -, -	-, -, -, -, -, -				

4.4.4. Gęstość właściwa

Gęstość alkilonitroguanidyn funkcjonalizowanych dodatkowymi podstawnikami energetycznymi wyznaczono za pomocą piknomietru helowego Micromeritics AccuPyc II 1340. Niepewność pomiarowa jest automatycznie oszacowywana przez oprogramowanie sterujące. Rezultaty pomiarów zestawiono w tabeli 51.

Tabela 51. Gęstości funkcjonalizowanych alkilonitroguanidyn

Pochodna	Gęstość [g/cm ³]
2-AENQ	1,5721±0,0010
2-NIENQ	1,6449±0,0020
2-APNQ	1,5578±0,0151
2-NIPNQ	1,5824±0,0089
3-APNQ	1,5825±0,0112
3-NIPNQ	1,6833±0,0031
HMNQ	1,6770±0,0046
2,2,2-TNENQ	1,7695±0,0012
NQ krystaliczna	1,7523±0,0028

Porównując uzyskane wyniki z korespondującymi alkilonitroguanidynami nie zawierającymi podstawników energetycznych można zauważyć, iż gęstość badanych pochodnych jest zauważalnie wyższa, choć wciąż (za wyjątkiem 2,2,2-TNENQ) znacząco

niższa od niepodstawionej nitroguanidyny. Wszystkie pochodne zawierające grupę azydkową, niezależnie od długości łańcucha alkilowego mają gęstość ok. 1,57 g/cm³, natomiast w przypadku pochodnych nitroksyalkilowych występuje nieco większy rozrzut gęstości, a średnia wartość wynosi 1,64 g/cm³. Również pochodna hydroksymetylowa wykazuje dość wysoką gęstość. Wzrost gęstości był oczekiwanym efektem funkcjonalizacji alkilnitroguanidyn. Wynika on najprawdopodobniej z tworzenia wiązań wodorowych przez grupy eksplozoforowe z pozostałymi heteroatomami ugrupowania nitroguanidynowego.

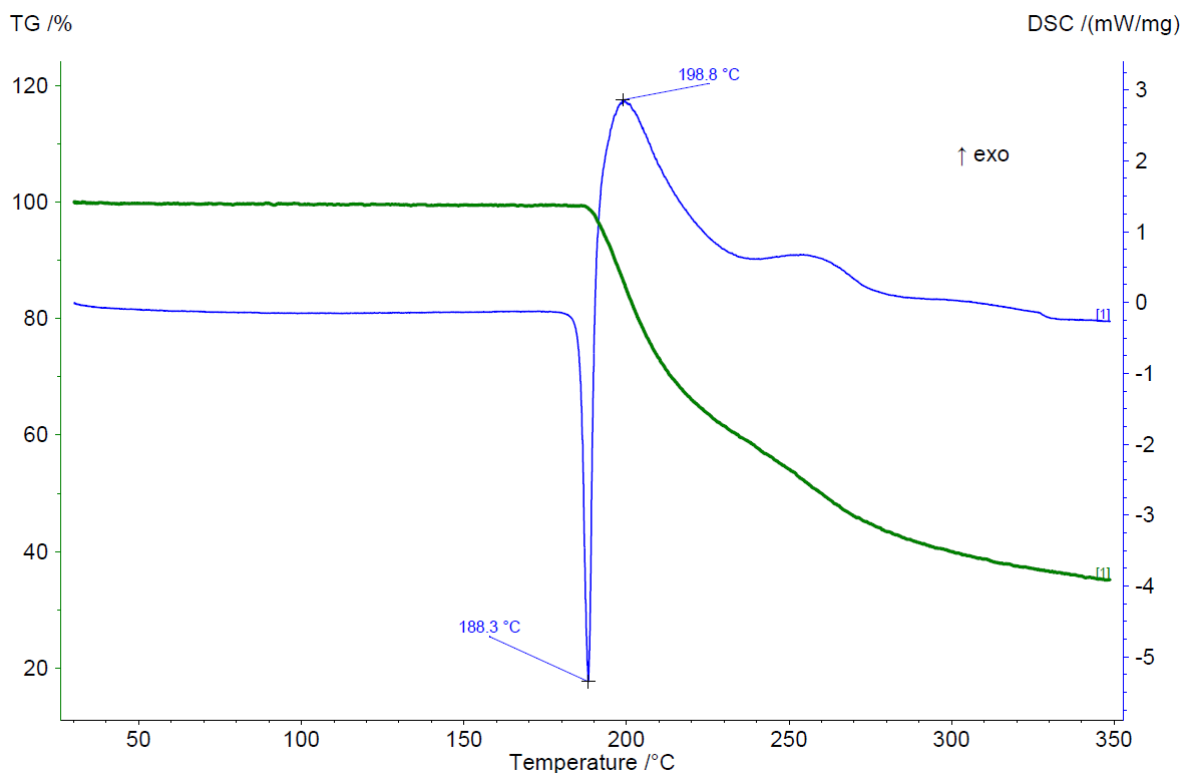
4.4.5. Analiza termiczna

W przeciwieństwie do alkilnitroguanidyn opisanych w punkcie 3.7.1., termogramy ich pochodnych różnią się istotnie, zależnie od przyłączonej grupy funkcyjnej. Ze względu na licznosc wykonanych badań, dla każdej grupy związków zamieszczano tylko jednym, reprezentatywnym termogramie. Zestawienie temperatur przemian, którym ulegają badane związki podczas ich ogrzewania, przedstawiono w tabeli 52, natomiast komplet termogramów został zamieszczony w suplemencie do pracy (rys. S67-S79)

Tabela 52. Zestawienie temperatur występowania przemian oraz rozkładu na krzywych DSC badanych próbek

Związek	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura topnienia / rozkładu [°C]	Temperatura całkowitego rozkładu [°C]
2-AENQ	188,3	-	198,8
2-APNQ	195,4	-	200,5
3-APNQ	176,1	-	
2-NIENQ	110,8	120 (top.)	170,1
2-NIPNQ	135,1	140,3 (top.)	169,6
3-NIPNQ	121,3	135,4 (top.)	180,6
2-CENQ	115,9	119,8 (top.)	190,8
2-CPNQ	143,5	149,8 (top.)	172,9
3-CPNQ	98,5	123,9 (top.)	187,8
HMNQ	-	160,4°C (wydzielenie CH ₂ O)	233,9
2-HENQ	118,3	-	120,6
3-HPGuN	95,5	-	248,1
2,2,2-TNENQ	-	-	160,4

Najprostszy przebieg mają termogramy zarejestrowane dla pochodnych azydkowych, (rys. 76). Związki te po ogrzaniu do temperatur z przedziału 175-195 °C topią się i natychmiast ulegają powolnemu, egzotermicznemu rozkładowi. W niższych temperaturach nie zachodzą w nich żadne przemiany związane z wymianą masy lub energii pomiędzy próbką i otoczeniem.

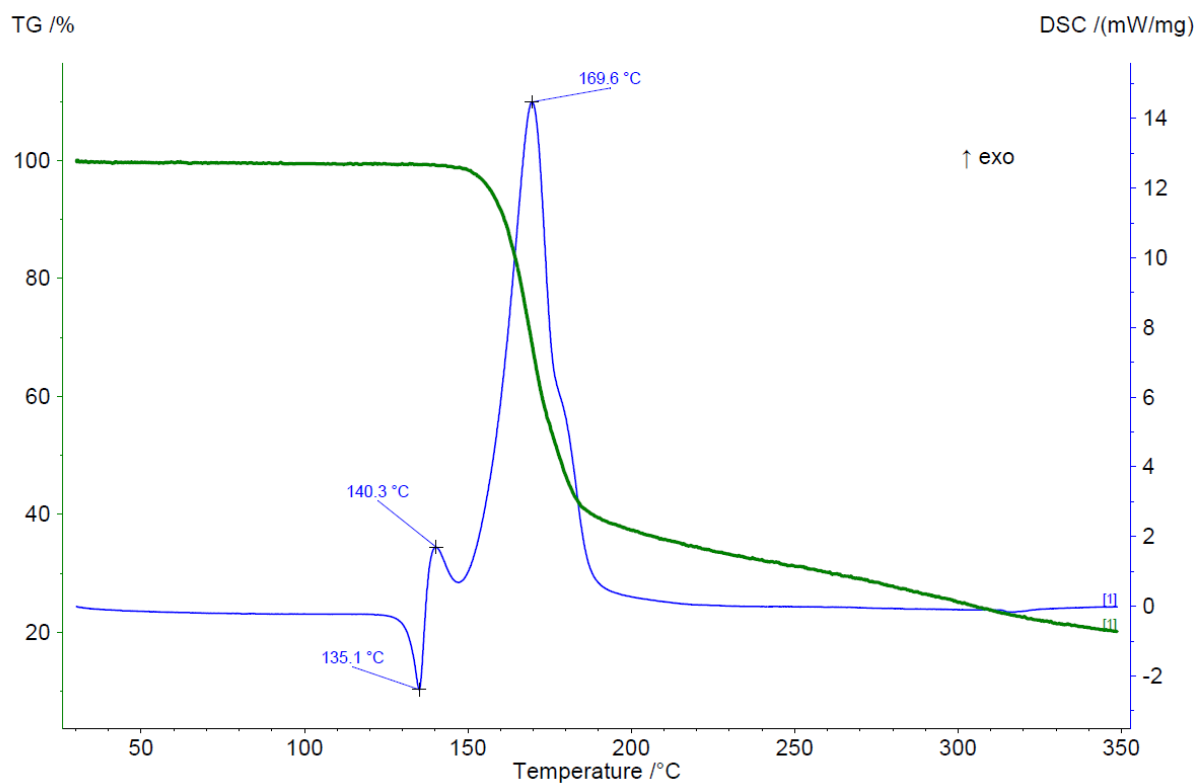


Rys. 76. Krzywe TG/DSC 2-AENQ

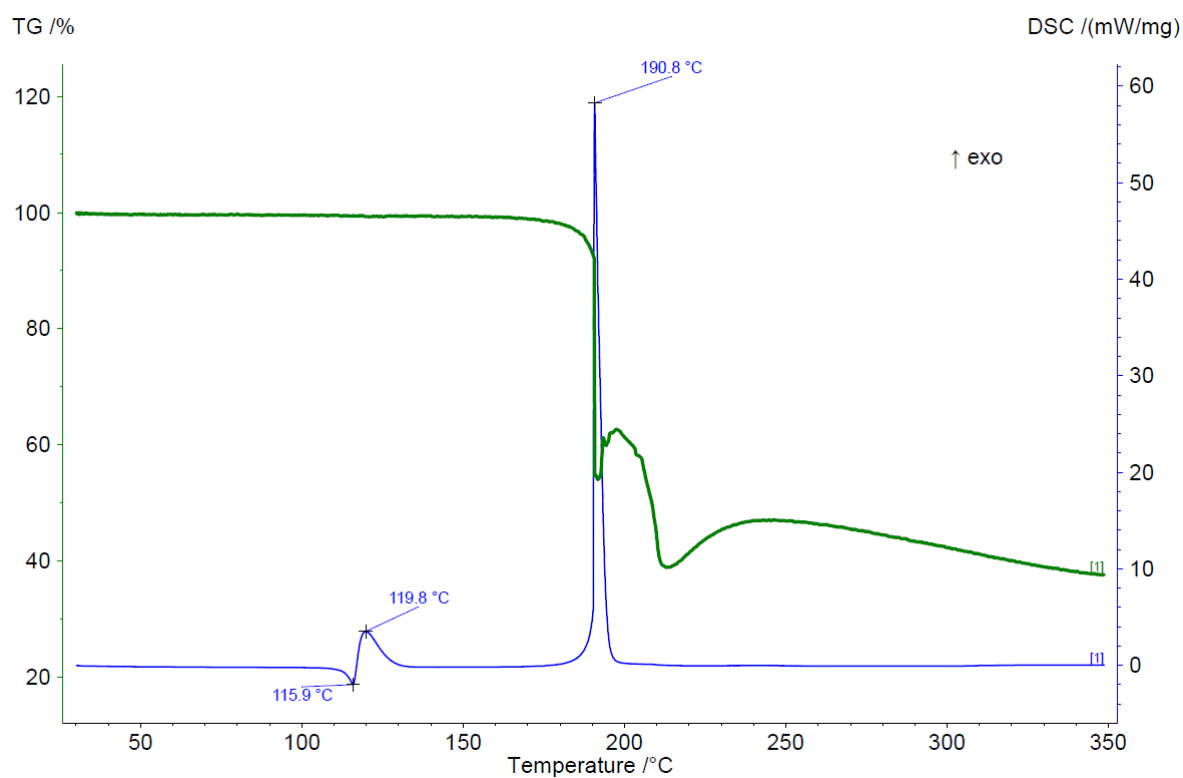
Bardzo interesujący przebieg mają termogramy pochodnych azotanowych (rys. 77). W temperaturach z przedziału 110-135 °C topią się, po czym ponownie krystalizują, prawdopodobnie w innym układzie krystalograficznym. Oczywiście pierwsza przemiana fazowa (topnienie) związana jest z pochłanianiem ciepła, natomiast druga (ponowna krystalizacja) ma charakter egzotermiczny. Masa próbki podczas tych przemian nie ulega zmianie. Występowanie tak nietypowego układu przemian zostało dodatkowo potwierdzone za pomocą aparatu Büchi Melting Point M-565, umożliwiającego wzrokową obserwację próbki podczas ogrzewania. W dodatkowych analizach termicznych potwierdzono, iż przemiany te są odwracalne, jeżeli ogrzewanie zostanie zatrzymane przed rozpoczęciem rozkładu próbki. Drugie topnienie, połączone z dekompozycją próbki następuje w zakresie temperatur 170-180 °C.

Analogiczne przemiany zaobserwowano także dla chloroalkilnitroguanidyn (rys. 78), przy czym temperatury topnienia i wtórnej krystalizacji poszczególnych pochodnych znacznie różnią się między sobą, a w przypadku (3-chloropropylo)nitroguanidyny są dodatkowo rozdzielone szerszym (ok. 20 °C) przedziałem, w którym występuje faza ciekła. Proces rozkładu chloroalkilopochodnych przebiega bez wstępnego topnienia, a w przypadku 2-CENQ i 3-CPNQ ma on charakter wybuchowy. Świadczy o tym gwałtowny ubytek masy próbki, któremu towarzyszy silny efekt egzotermiczny.

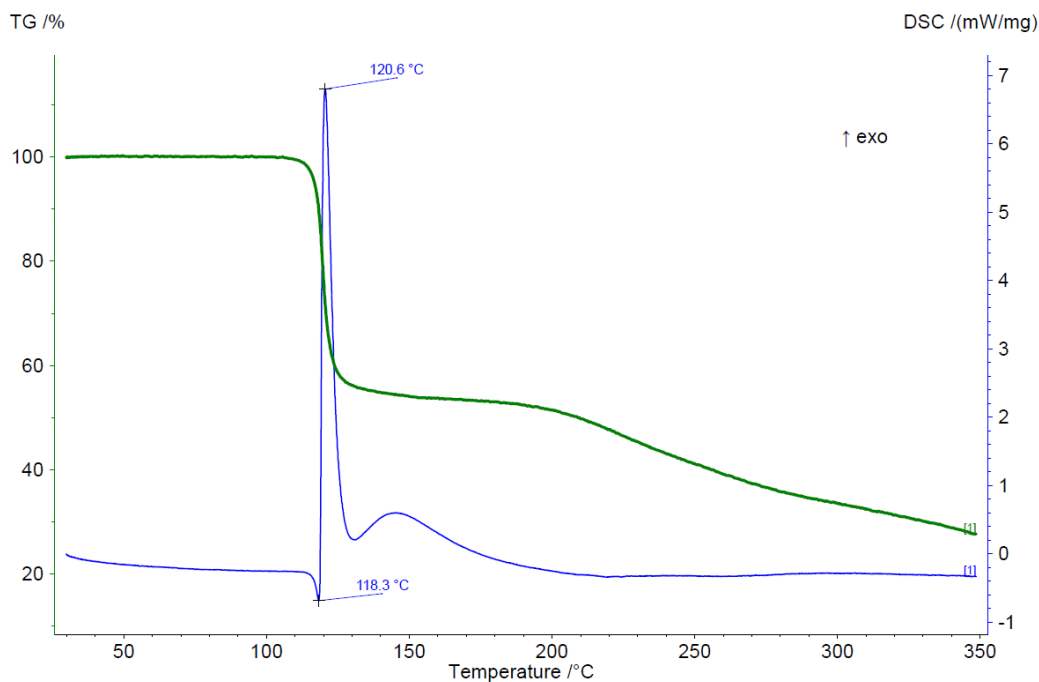
Inną pochodną, która ulega szybkiemu, egzotermicznemu rozkładowi jest (2-hydroksyetylo)nitroguanidyna. Związek ten ulega stopieniu w ok. 118 °C, po czym następuje szybki rozkład, podczas którego próbka traci ok. 45% swej masy (rys. 79).



Rys. 77. Krzywe TG/DSC 2-NIPNQ

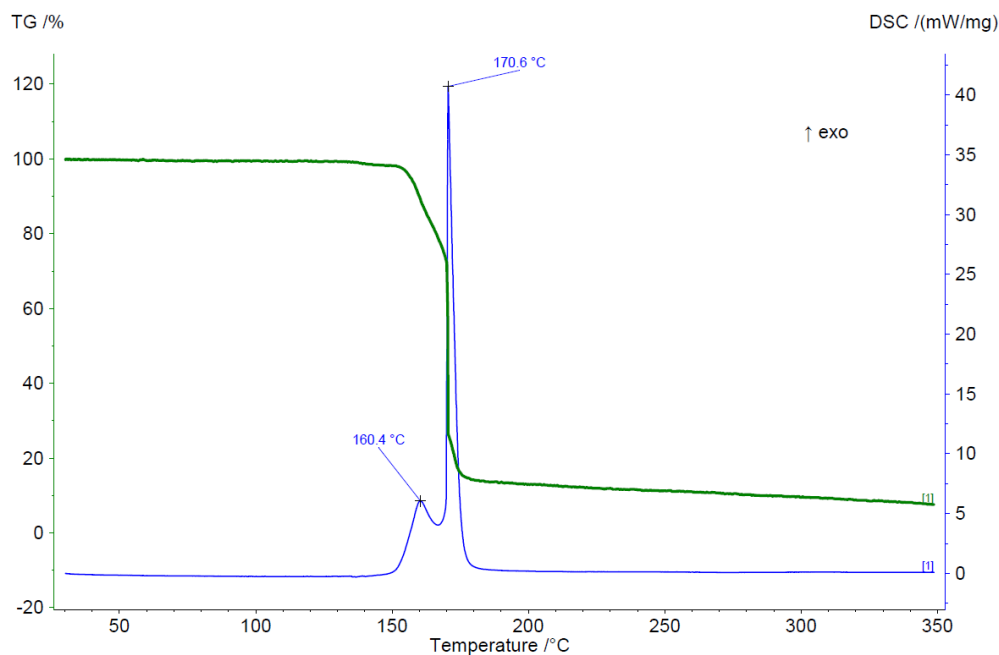


Rys. 78. Krzywe TG/DSC 2-CENQ



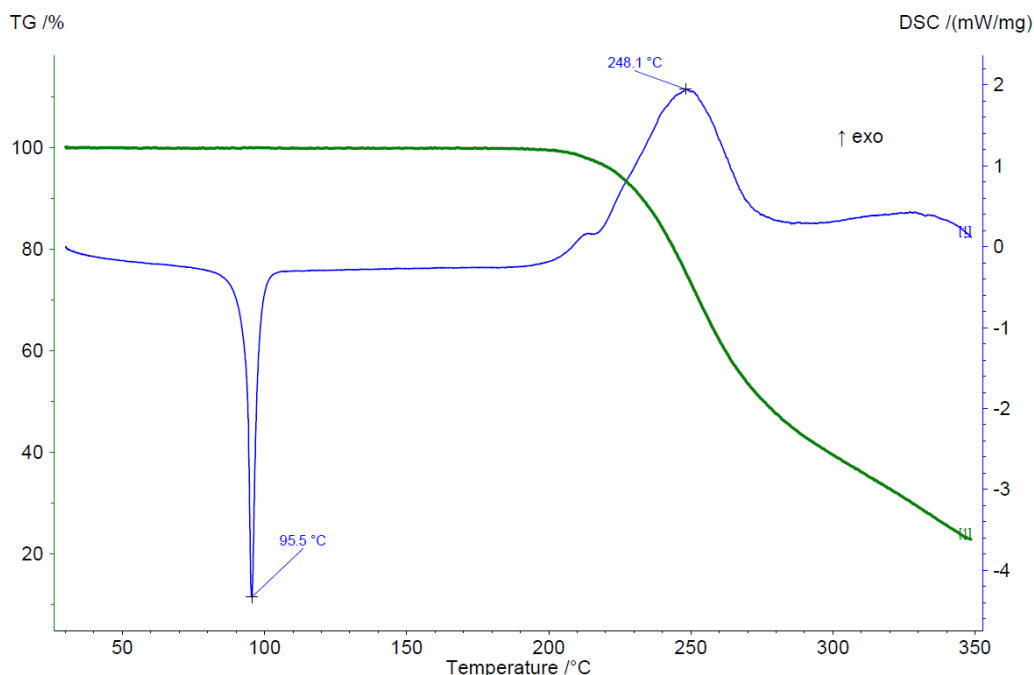
Rys. 79. Krzywe TG/DSC 2-HENQ

Podczas ogrzewania, (2,2,2-trinitroetylo)nitroguanidyna ulega silnie egzotermicznemu rozkładowi przed osiągnięciem temperatury topnienia (rys. 80). Pierwszy, powolny etap rozkładu, podczas którego próbka traci ok. 20 % swej masy, rozpoczyna się w temperaturze ok. 150 °C. Drugi etap ma charakter wybuchowy i zachodzi z największą szybkością w temperaturze ok. 170 °C. W tym etapie ubytek masy próbki wynosi ok. 65%. Jest to wynik korzystnego bilansu tlenowego tego związku. Wyniki analizy termicznej potwierdzają małą odporność termiczną ugrupowania trinitroetylowego, która ograniczona jest zazwyczaj do 150-180°C.



Rys. 80. Krzywe TG/DSC 2,2,2-TNENQ

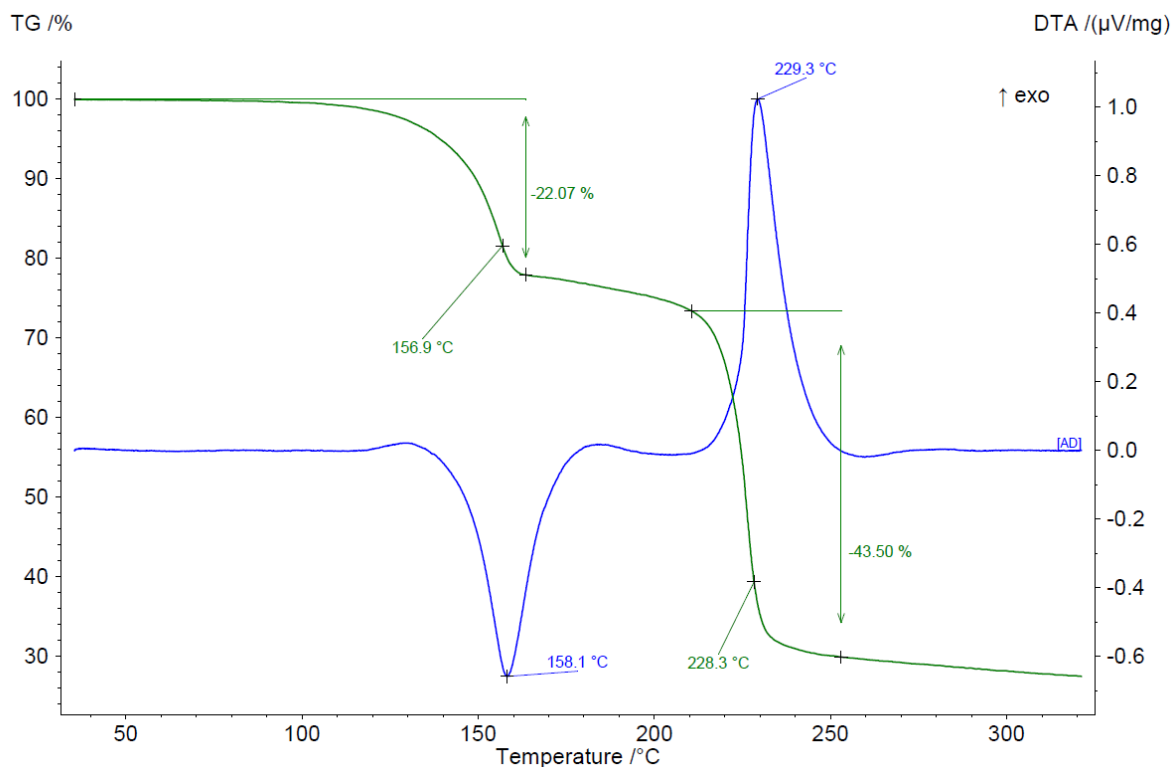
Termoliza azotanu(V) (3-hydroksypropylo)guanidyny przebiega w sposób podobny do termolizy alkilowych pochodnych nitroguanidyny (rys. 81). Związek ten ulega stopieniu w temperaturze 95,5 °C, po czym pozostaje w stabilnej fazie ciekłej aż do temperatury ok. 205 °C, w której zaczyna się powoli rozkładać z uwolnieniem energii. Tak szeroki zakres stabilności w stanie stopionym mógłby predysponować ten związek do zastosowania jako składnik topliwych kompozycji wybuchowych. Jednakże przeszkodą w tym może być dość skomplikowany sposób jego syntezy, niekorzystny bilans tlenowy oraz higroskopijność.



Rys. 81. Krzywe TG/DSC 3-HPGuN

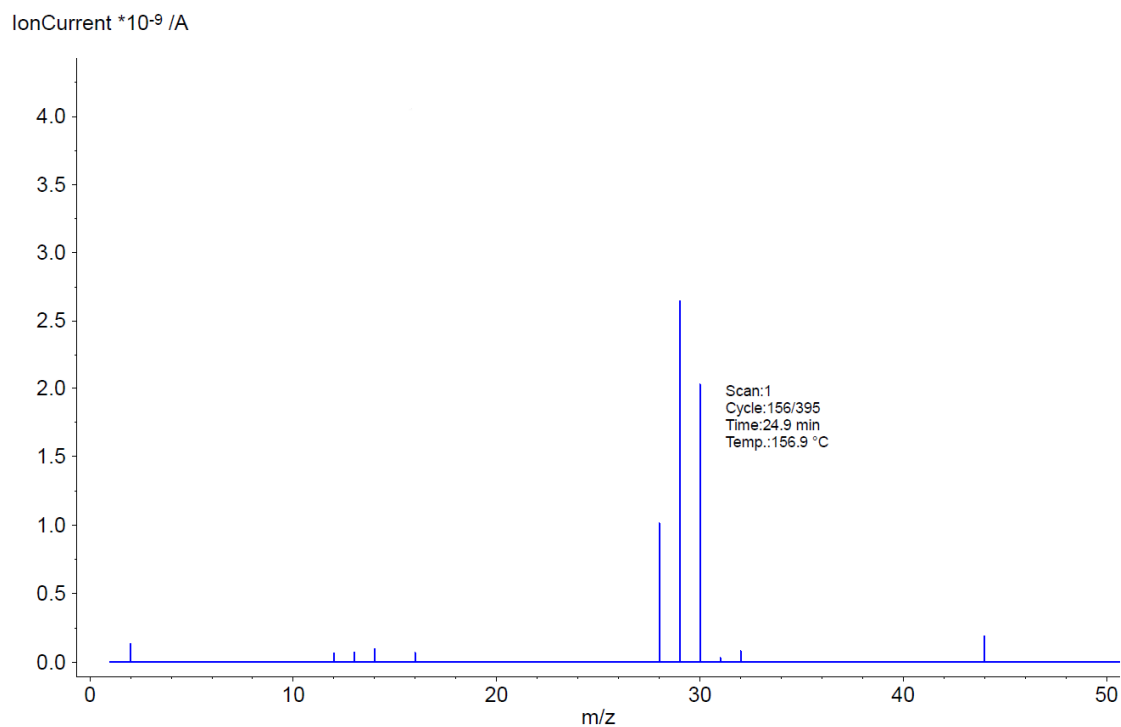
Szczególnie interesujący sposób rozkładu wykazywała (hydroksymetylo)-nitroguanidyna. Związek ten jako jedyny był badany za pomocą techniki DTA/TG, ponieważ umożliwia ona stosowanie próbek o większej masie. Dzięki temu możliwe było także wykorzystanie sprzęgniętego z analizatorem spektrometru masowego Netzsch Aëolos QMS 403.

Analizując przebieg zarejestrowanego termogramu (rys. 82) można zauważyć, że HMNQ rozkłada się w dwóch etapach, przy czym pierwszy z nich ma charakter endotermiczny, natomiast drugi jest typowym egzotermicznym rozkładem charakterystycznym dla materiałów wysokoenergetycznych. Podczas obu etapów następują duże ubytki masy, a zatem nie mogą być efektem polimorfizmu lub topnienia. Topnienie nie jest także obserwowalne wizualnie w badaniu temperatury topnienia za pomocą aparatu Büchi Melting Point M-565, choć aparat wykrywa zmianę transmitancji światła przez próbkę w podobnym zakresie temperatur. Ponadto analizując próbki HMNQ o różnej czystości zauważono, iż ubytek masy w pierwszym etapie jest skorelowany z czystością próbki, a dla najczystszej z nich odpowiada w przybliżeniu procentowemu udziałowi masowemu fragmentu hydroksymetylowego w HMNQ. Ponadto temperatura drugiego etapu jest zbliżona do temperatury rozkładu krystalicznej nitroguanidyny. To świadczy, że pierwszy etap rozkładu polega na rozpadzie cząsteczki HMNQ z utworzeniem formaldehydu oraz nitroguanidyny, która rozkłada się w wyższej temperaturze.



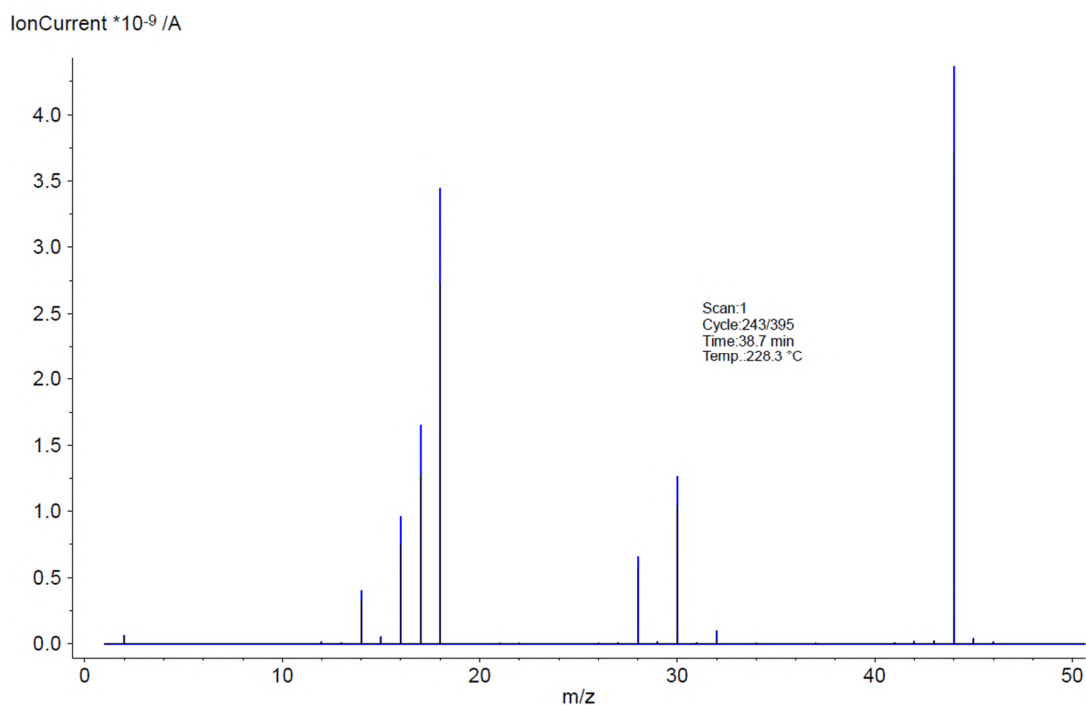
Rys. 82. Krzywe TG/DTA zarejestrowane dla HMNQ

Aby dodatkowo potwierdzić tą hipotezę wykorzystano sprzężenie analizy termicznej ze spektrometrią mas (STA-EGA). Jak widać na widmie masowym (rys. 83), w trakcie pierwszej przemiany wykrywany jest charakterystyczny zespół trzech sygnałów o stosunku m/z 28-30, który odpowiada formaldehydowi, co stanowi potwierdzenie postawionej hipotezy.



Rys. 83. Widmo masowe produktów pierwszego etapu rozkładu HMNQ

Natomiast na rysunku 84 przedstawiono widmo masowe produktów drugiego etapu rozkładu. Ponieważ w układzie sprzężonym STA-EGA nie następuje rozdzielanie analitów przed wprowadzeniem do spektrometru, widmo zawiera nałożenie się wielu sygnałów. Można jednak zidentyfikować sygnały o charakterystycznych stosunkach m/z: 44, 30, 28 i 18, odpowiadające kolejno tlenkowi węgla(IV), tlenkowi azotu(II), tlenkowi węgla(II) lub cząsteczkom azotu, oraz wodzie.



Rys. 84. Widmo masowe produktów gazowych wydzielonych podczas pełnego rozkładu HMNQ

4.4.6. Ciepło spalania, entalpie tworzenia

Wyniki pomiarów ciepła spalania funkcjonalizowanych alkiowych pochodnych nitroguanidyny zestawiono w tabeli 53.

Podobnie jak w przypadku alkiopochodnych opisanych w punkcie 3.7.6., ciepło spalania znacząco rośnie wraz ze wzrostem zawartości węgla w cząsteczce. Pochodne z łańcuchem podstawionym grupą azydkową wykazują ciepła spalania wyższe o ok. 12-18% od związków podstawionych w analogiczny sposób grupą azotanową(V). Wynika to z większego udziału masowego grupy azotanowej w porównaniu z azydkową, a także z wydzielania dodatkowej energii w wyniku rozpadu wiązań azot – azot.

Wykorzystując eksperymentalne wartości ciepła spalania obliczono ich entalpie tworzenia wraz z poprawką na pracę zmiany objętości w sposób opisany w punkcie 3.7.6. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 54.

Tylko azydowe pochodne alkilnitroguanidyn mają dodatnie wartości entalpii tworzenia i jest to bez wątpienia efekt obecności w ich strukturze grupy azydkowej.

Tabela 53. Wyników badań kalorymetrycznych sfunkcjonalizowanych alkilonitroguanidyn

Związek	Próba	Q [J/g]	Q _{śr} [J/g]	Q _{śr} [kJ/mol]
2-AENQ	1	13685	13617,3	2357,6
	2	13566		
	3	13601		
2-APNQ	1	15971	15899,3	2975,7
	2	15842		
	3	15885		
3-APNQ	1	15917	15995,7	2993,7
	2	15986		
	3	16084		
2-NIENQ	1	10425	10347,5	1998,3
	2	10552		
	3	10173		
	4	10240		
2-NIPNQ	1	12795	12762,3	2643,6
	2	12797		
	3	12695		
3-NIPNQ	1	12419	12495,3	2588,3
	2	12536		
	3	12531		
HMNQ	1	10363	10362,3	1389,5
	3	10409		
	4	10315		

Tabela 54. Wyniki obliczeń entalpii tworzenia dla funkcyjonalizowanych alkilonitroguanidyn

	2-AENQ	2-APNQ	3-APNQ	2-NIENQ	2-NIPNQ	3-NIPNQ	HMNQ
Q [kJ/mol]	2357,6	2975,7	2993,7	1998,3	2643,6	2588,3	1389,5
n CO ₂	3	4	4	3	4	4	2
n H ₂ O	3,5	4,5	4,5	3,5	4,5	4,5	3
n N ₂							
Δn	2,75	2,25	2,25	3,25	2,75	2,75	2
ΔH _f ⁰	175,23	113,60	131,63	-184,03	-218,53	-273,84	-256,07
ΔH _f ⁰ (skoryg.)	168,48	108,08	126,11	-192,01	-225,28	-280,58	-260,98

4.4.7. Oszacowanie parametrów wybuchowych metodą Kamleta

Podobnie jak w przypadku związków opisanych w punkcie 3.7.7, po obliczeniu entalpii tworzenia oraz wyznaczeniu gęstości alkilonitroguanidyn sfunkcjonalizowanych podstawnikami energetycznymi, dokonano oszacowania ich potencjalnych parametrów wybuchowych wykorzystując wzory Kamleta (punkt 1.13.). Uzyskane rezultaty zebrano w tabeli 55.

Tabela 55. Wyniki obliczeń prędkości i ciśnienia detonacji funkcjonalizowanych alkilonitroguanidyn metodą Kamleta

	2-AENQ	2-APNQ	3-APNQ	2-NIENQ	2-NIPNQ	3-NIPNQ	HMNQ	TNT
ρ [g/cm ³]	1,572	1,558	1,582	1,645	1,582	1,683	1,667	1,600
ΔH_f^0 (MW) [kJ/mol]	168,48	108,08	126,11	-192,01	-225,28	-280,58	-260,98	-57,10
P_{CJ} [GPa]	20,7	18,5	19,4	25,2	21,5	23,6	21,8	20,5
D [m/s]	7120	6761	6882	7748	7257	7452	7174	7053

Na podstawie obliczeń można stwierdzić, iż wszystkie uzyskane pochodne cechują się parametrami zbliżonymi lub nawet przewyższającymi trotyl, lecz jednocześnie znacznie niższymi od silnych kruszących materiałów wybuchowych, takich jak heksogen czy pentryt. Zauważalna poprawa prędkości i ciśnienia detonacji względem alkilonitroguanidyn nie zawierających dodatkowych podstawników energetycznych wynika przede wszystkim z większych gęstości tych związków. W przypadku pochodnych azotanowych dodatkowym korzystnym czynnikiem jest ich lepszy bilans tlenowy, natomiast w przypadku pochodnych azydkowych – ich dodatnie entalpie tworzenia.

Niestety pomimo stosunkowo wysokich parametrów detonacyjnych, użyteczność funkcjonalizowanych alkilonitroguanidyn jako składników kompozycji wybuchowych jest ograniczona brakiem ich zdolności do tworzenia stabilnej fazy ciekłej oraz ich zwiększoną wrażliwością na bodźce mechaniczne.

4.4.8. Zdolność do detonacji HMNQ

Ponieważ w toku badań optymalizacyjnych wytworzono kilkudziesięciogramowy zapas (hydroksymetylo)nitroguanidyny, a obliczone przewidywane parametry wybuchowe tego materiału są dość wysokie, zdecydowano się przeprowadzić dla tego związku badanie zdolności do detonacji.

Ładunek testowy HMNQ o szacunkowej czystości 99% składał się z dwóch zaprasek o średnicy 30mm. Pierwsza z nich miała masę 30 g i wysokość 31,0 mm, natomiast druga 20 g i wysokość 20,7 mm. Gęstość obu zaprasek była zbliżona i wynosiła ok. 1,37 g/cm³ (~82% gęstości rzeczywistej, zmierzonej piknometrycznie). W górnej części ładunku doklejono dodatkowo pobudzacz o średnicy 30 mm i masie 30 g wykonany z flegmatyzowanego heksogenu. Pobudzacz był zaprasowany do gęstości 1,65 g/cm³ i zawierał ukształtowane gniazdo pod zapalnik.

Gotowy ładunek umieszczono na krążku z blachy stalowej o grubości 2 mm podpartym grubościenną stalową rurą, uzbrojono w zapalnik i zdetonowano. Rezultat próby przedstawiono na rysunku 85.



Rys. 85. Rezultat badania zdolności do detonacji prasowanej HMNQ

W wyniku pobudzenia ładunku nastąpiła pełna detonacja, o czym świadczy wycięcie w płytce stalowej otworu o średnicy zbliżonej do średnicy ładunku. Tym samym potwierdzono zdolność do detonacji HMNQ w ładunkach o średnicy 30 mm.

5. Badania kompozycji n-propylnitroguanidyny z wybranymi kruszącymi materiałami wybuchowymi

W końcowym etapie prac eksperymentalnych postanowiono wytypować jedną z uzyskanych pochodnych alkilowych nitroguanidyny do zastosowań w topliwych kompozycjach wybuchowych. Kompozycje te poddano następnie badaniom stabilności, wrażliwości na bodźce mechaniczne i cieplne oraz badaniom parametrów wybuchowych. Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie najistotniejszych parametrów modelowej kompozycji, które w przyszłości mogą stanowić poziom wyjściowy do dalszych badań optymalizacyjnych.

5.1. Badania wstępne kompozycji n-propylnitroguanidyny z wybranymi kruszącymi materiałami wybuchowymi

Jako najbardziej perspektywiczny związek do przygotowania nowych kompozycji wytypowano pochodną n-propylową. Wybór ten podyktowany był łatwością i niskim kosztem otrzymywania PrNQ, akceptowalną temperaturą topnienia i bilansem tlenowym oraz szerokim zakresem stabilności termicznej w stanie stopionym, a także odpornością na działanie bodźców mechanicznych.

Ze względu na niewielką ilość informacji na temat tego związku w źródłach literaturowych, prace nad stworzeniem modelowej kompozycji PrNQ z wybranym krystalicznym materiałem wybuchowym należało zacząć od wykonania badań wstępnych. Obejmowały one przekrojowe sprawdzenie kompatybilności chemicznej PrNQ z innymi związkami wysokoenergetycznymi stosowanymi jako składniki kompozycji wybuchowych oraz wyznaczenie rozpuszczalności wybranych materiałów wybuchowych w stopionej PrNQ.

5.1.1. Przygotowanie próbek

Próbki do badań kompatybilności przygotowano w następujący sposób: do szklanej fiolki o pojemności 3 ml odważano na wadze analitycznej 250 mg rekrystalizowanej PrNQ, po czym ustawiano fiolkę na płycie grzewczej o temperaturze 110 °C. Następnie odważano 250 mg badanego związku w naczynku wagowym. Gdy PrNQ uległa całkowitemu stopieniu, dodawano do niej za pomocą mikrołyżeczki niewielką porcję badanej substancji, mieszano i obserwowano, czy nie występują wizualne oznaki rozkładu, takie jak zmiana barwy czy wydzielanie się gazu. Jeżeli w ciągu 2-3 minut nie wystąpiły takie objawy, porcjami dodawano resztę badanego materiału, po czym kontynuując intensywne mieszanie zdejmowano z płyty grzewczej i studzono do zakrzepnięcia. Uzyskane próbki miały formę granulek o nieregularnych kształtach, które wykorzystywano do dalszych badań.

5.1.2. Badanie kompatybilności PrNQ w oparciu o metodykę STANAG 4147

Badanie kompatybilności w oparciu o metodykę STANAG 4147 [162] prowadzono za pomocą analizatora termicznego Netzsch STA 449 F5 z zawieszeniem DSC/TG. Badanie prowadzono w sposób opisany w normie: ok. 1 mg próbki badanych indywidualnych materiałów wysokoenergetycznych ogrzewano przy przepływie argonu 50 ml/min w zakresie 30 – 300 °C w tempie 2 K/min, i wyznaczano wartość piku rozkładu egzotermicznego. Następnie powtarzano analizy dla przygotowanych mieszanin 1:1 z PrNQ, odważając masę ok. 2 mg, po czym porównywano temperaturę wystąpienia piku rozkładu z indywidualnymi

składnikami, wyznaczając wartość przesunięcia ΔT_{rozkl} (względem składnika o niższej indywidualnej temperaturze rozkładu). Na jej podstawie oceniano kompatybilność składników. Zmodyfikowano jednak kryteria temperaturowe, jakie muszą spełnić próbki. Norma rekomenduje bowiem wykorzystanie w badaniu tygli aluminiowych pokrytych wewnątrz fluoropolimerem, jednakże wobec braku takich tygli wykorzystano tygle wykonane z Al_2O_3 . Jest to dopuszczalne przez normę, jednakże tygle takie cechują się niższą przewodnością cieplną, co skutkuje nieznacznym obniżeniem czułości. W konsekwencji zamiast przesunięcia $\Delta T = 4 \text{ K}$ przyjęto wartość 10 K. Norma przewiduje także wartość przesunięcia pików rozkładu świadczącą o warunkowej kompatybilności – stosowano tu bez zmian wartość 20 K. Rezultaty badania zestawiono w tabeli 56

Tabela 56. Wyniki badań kompatybilności PrNQ z wybranymi kruszącymi materiałami wybuchowymi i innymi składnikami w oparciu o normę STANAG 4147

	Pik T_{rozkl} (czysta subst.) [°C]	ΔT_{rozkl} w mieszaninie [K]	Uwagi
PrNQ	216,9	-	-
RDX	221,8	-7,3	kompatybilny
HMX	276,6	-5,9	kompatybilny
FOX-7	221	-2,2	kompatybilny
NTO	268,1	-16,8	warunkowo kompatybilny (TG stabilne do 165°C)
AP	274,6	brak wyraźnego pików egzo, TG stabilne do 180°C	
α -HNIW	229,5	-49,1	niekompatybilny
DAAF	239,2	-78,8	niekompatybilny
TNT (stop.)	222,8	-8,9	kompatybilny, TNT silnie paruje
TNT	210,9		
TKX-50	225,9	-6,4	kompatybilny, składniki ulegają rozkładowi oddzielnie
Wosk carnauba	-	+2,5	kompatybilny

Na podstawie uzyskanych rezultatów można ocenić, iż RDX, HMX, FOX-7, TNT i TKX-50 są kompatybilne chemicznie z PrNQ. W przypadku chloranu(VII) amonu mimo kilkukrotnego powtarzania analizy nie udało się zarejestrować wyraźnego pików egzotermicznego rozkładu, natomiast krzywa TG nie wykazuje oznak rozkładu lub parowania bądź sublimacji składników do temperatury 180°C, czyli zbliżonej do początku rozkładu PrNQ. W przypadku NTO, wartość przesunięcia pików temperatury rozkładu jest większa niż 10 °C, lecz mniejsza od 20 °C, co pozwala zaklasyfikować ten materiał jako warunkowo kompatybilny z PrNQ. Potwierdza to brak zmian na krzywej termogravimetrycznej do temperatury 165 °C, która jest znacznie wyższa od typowych temperatur procesu przygotowania kompozycji topliwych.

Natomiast w przypadku α -HNIW i DAAF stwierdzono znaczące obniżenie temperatury rozkładu mieszanin, które świadczy o niekompatybilności chemicznej tych związków z PrNQ.

5.1.3. Badanie rozpuszczalności wybranych MWK w PrNQ

Badanie rozpuszczalności wybranych kruszących materiałów wybuchowych (MWK) w n-propylnitroguanidynie prowadzono w układzie złożonym ze zlewki o pojemności 150 ml wyposażonej w termoparę i mieszadło magnetyczne, umieszczonej nad łaźnią glicerynową o temperaturze 130 °C. Pozwalała ona na podgrzanie zawartości zlewki do temperatury 120 °C, którą wytypowano jako potencjalną temperaturę prowadzenia procesu odlewania kompozycji wybuchowych z udziałem PrNQ.

Do zlewki odważano na wadze analitycznej 100 g PrNQ, a następnie zanurzano ją w łaźni. Gdy całość materiału uległa stopieniu, rozpoczynano dozowanie badanego MWK z uprzednio zważonego pojemnika. Po dodaniu niewielkiej porcji za pomocą łyżeczki miarowej, oczekiwano około 2 minut, wyłączano mieszadło i oceniano, czy materiał uległ rozpuszczeniu. Dodawanie kontynuowano do momentu zaobserwowania trwałego zmętnienia lub wystąpienia nierozpuszczonych kryształów na dnie zlewki (rys. 86). Następnie wykonywano drugie ważenie pojemnika z badanym materiałem, a wynik, pomniejszony o masę ostatniej dodanej porcji materiału odejmowano od pierwotnej tary i przyjmowano jako masę rozpuszczoną w 100 g PrNQ. Rezultaty badania zestawiono w tabeli 57

W trakcie badania rozpuszczalności FOX-7 zaobserwowano zmianę barwy roztworu z lekko żółtej na zbliżoną do pomarańczowej. Ponadto roztwór po wylaniu na tacę i zakrzepnięciu miał postać bladożółtej masy. Natomiast w trakcie prób z NTO zaobserwowano powstawanie niewielkiej ilości pęcherzyków gazu, a także widoczny wzrost lepkości. Może to potencjalnie świadczyć o zachodzeniu w mieszaninie reakcji chemicznej (np. tworzenia soli z PrNQ).



Rys. 86. Przebieg badania rozpuszczalności. Po lewej widoczny klarowny roztwór MW w PrNQ, po prawej moment osiągnięcia pełnego nasycenia roztworu.

Analizując wyniki można stwierdzić, iż n-propylnitroguanidyna wykazuje zdolność do rozpuszczania znaczących ilości wszystkich zbadanych MWK. Szczególną uwagę zwraca bardzo dobra rozpuszczalność heksogenu, przekraczająca 17%. Jest to wartość znacznie większa od rozpuszczalności RDX w trotylu w zakresie temperatur typowo stosowanych np. przy sporządzaniu kompozycji B (ok. 4,5%).

Tabela 57. Rezultaty badania rozpuszczalności wybranych MWK w PrNQ

Badany kruszący materiał wybuchowy	Masa MW rozpuszczonego w 100g PrNQ [g]	Udział procentowy MW w mieszaninie [%]
RDX	20,8719	17,27
HMX	4,1486	4,01
NQ	6,9219	6,47
NTO	7,2886	6,79
FOX-7	6,2127	5,85

5.2. Przygotowanie bazowych kompozycji i badanie ich właściwości

Jako MWK do eksperymentalnej kompozycji wytypowano heksogen (RDX). Argumentami za tym przemawiającymi była dobra rozpuszczalność tego materiału w PrNQ, brak jakichkolwiek doniesień literaturowych o opracowaniu takich mieszanin, a także względy ekonomiczne oraz szeroka komercyjna dostępność różnych frakcji granulometrycznych tego materiału. Ponadto heksogen był konkretnie wskazywany jako składnik kompozycji interesujący dla przedstawicieli krajowego przemysłu zbrojeniowego.

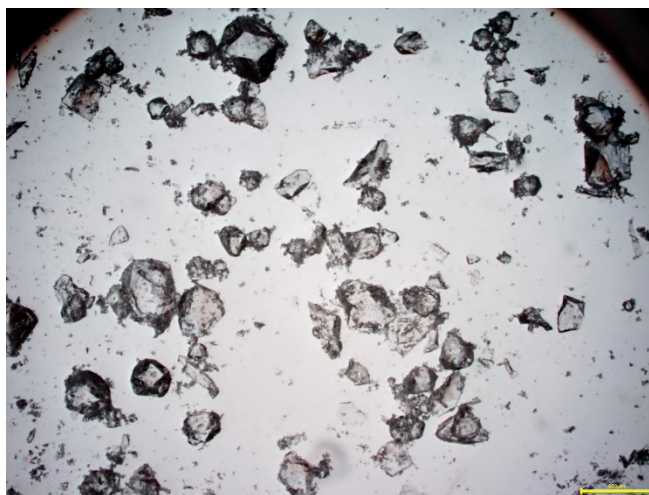
Wstępnie przeprowadzone badania wykazały, iż mieszanina zachowuje akceptowalną lejność przy zawartościach składników stałych do ok. 70%.

5.2.1. Charakteryzacja zastosowanego heksogenu

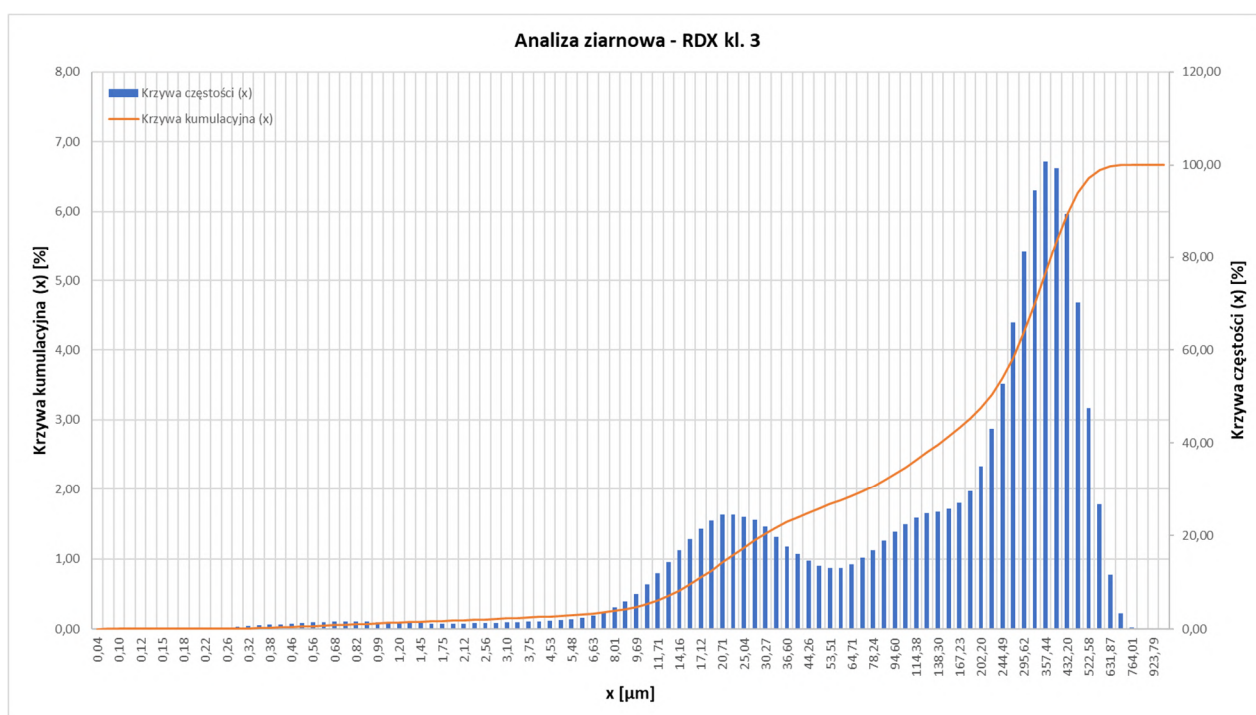
Ze względu na potencjał aplikacyjny kompozycji zawierających PrNQ, wybrano proszki heksogenu (RDX) o wielkościach cząstek dostępnych w handlu. W celu uzyskania jak najlepszego upakowania cząstek RDX w kompozycji przy zachowaniu dobrej lejności, zdecydowano się stosować układ bimodalny – mieszaninę frakcji grubokrystalicznej i drobnokrystalicznej w proporcji 7:3.

Jako frakcję grubokrystaliczną stosowano heksogen klasy 3 oferowany przez firmę Nitro-Chem S.A. (Polska). Jest to produkt o granulacji klasyfikowanej na podstawie normy MIL-DTL-398D [163]. Oznacza to, iż w analizie sitowej minimum 99% masowych produktu przechodzi przez sito o wymiarze oczka 12 mesh (1,41 mm), 40±10% przez sito 50 mesh (297 µm), 20±10% przez sito 100 mesh (149 µm) i 10±10% przez sito 200 mesh (74 µm). Zdjęcie mikroskopowe kryształów tej granulacji przedstawiono na rysunku 87. Jak widać składa się ona głównie z kryształów o zaoblonych krawędziach, a także niewielkiej ilości kryształów w formie płytek i drobniejszego pyłu.

Dodatkowo przeprowadzono analizę ziarnową tej frakcji za pomocą analizatora Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec plus. Jej wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 88).



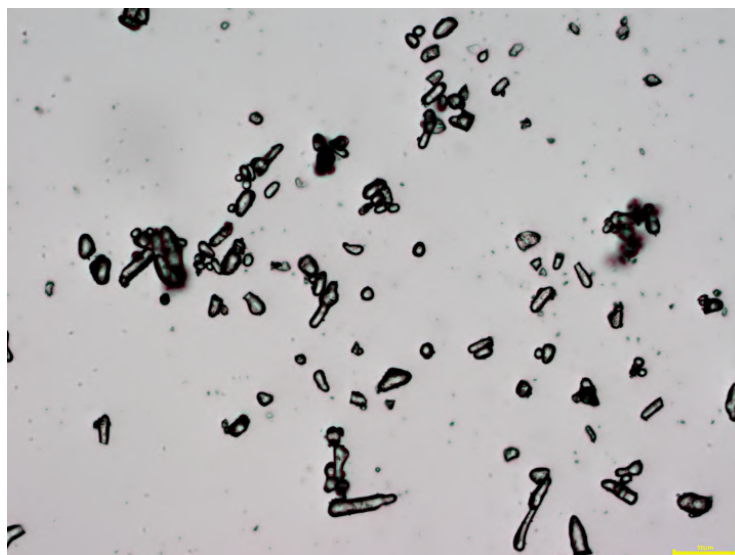
Rys. 87. Zdjęcie mikroskopowe RDX klasy 3 (Nitro-Chem, podziałka 500 μm)



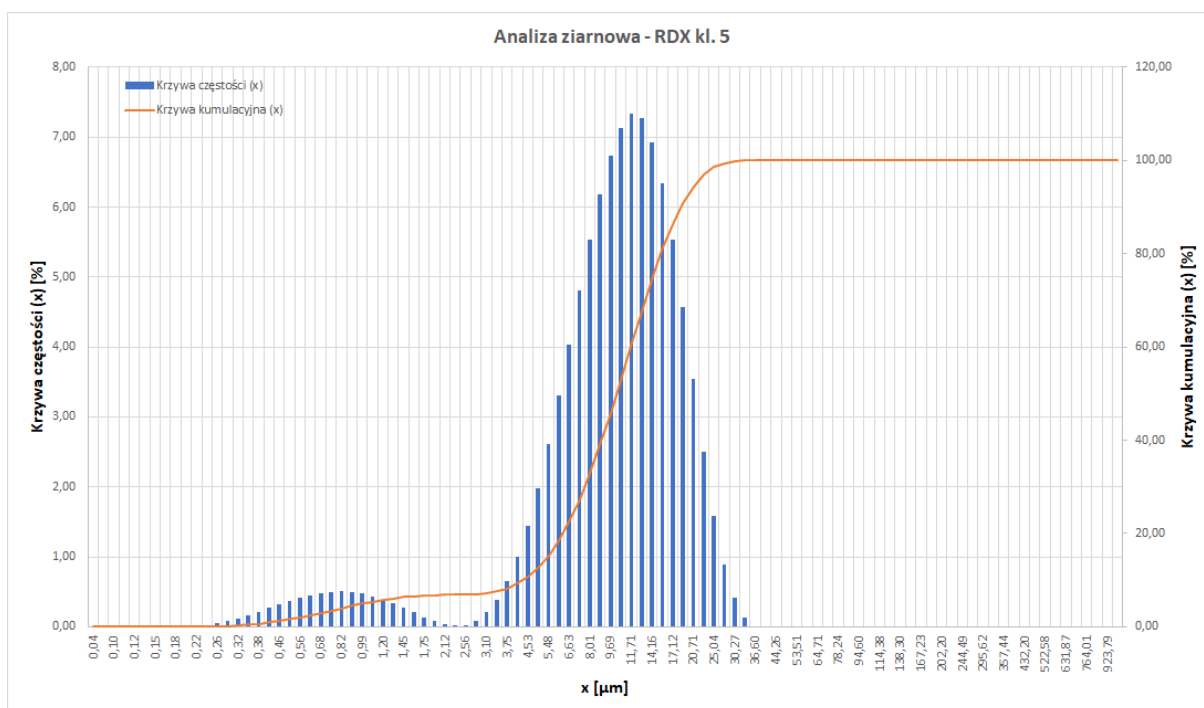
Rys. 88. Rozkład granulometryczny RDX kl. 3 (Nitro-Chem)

Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, iż frakcja ta zawiera ok. 30% (ilościowo) cząstek o rozmiarach poniżej 100 μm . Najliczniej występują cząstki o wymiarach 300-400 μm , natomiast największe wykryte kryształy cechowały się wymiarem ok. 700 μm .

Jako frakcję drobnokrystaliczną stosowano RDX klasy 5 (Nitro-Chem S.A.) lub RS-RDX (oznaczany także jako I-RDX) oferowany przez firmę Eurochem (Francja). Oba te produkty są klasyfikowane na podstawie normy MIL-DTL-398D jako klasa 5, tzn. min. 97% (masowo) przechodzi przez sito 325 mesh (44 μm). Jednakże istotnie różnią się morfologią - RDX kl. 5 produkcji polskiej składa się z kryształitów o nieco większych rozmiarach, które często mają formę wydłużonych pręcików o zaoblonych krawędziach (rys. 89). Na podstawie analizy granulometrycznej stwierdzono, że ok. 88% cząstek tej frakcji ma wymiary w zakresie 5-25 μm , natomiast największe cząstki nie przekraczają 35 μm (rys. 90).

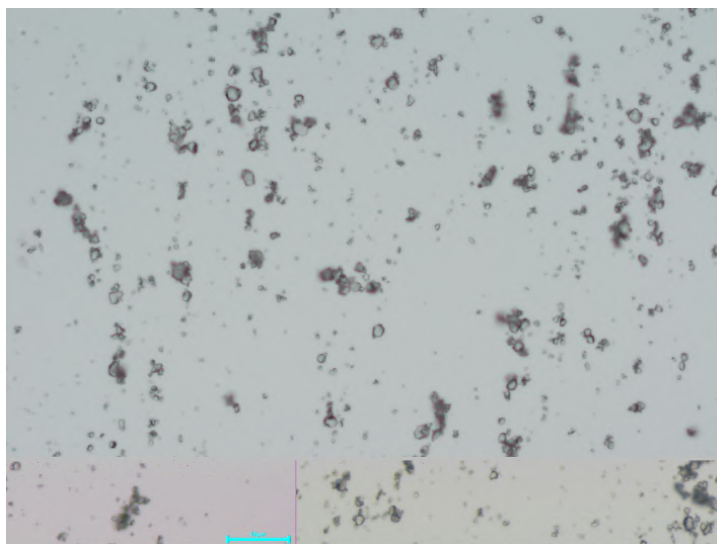


Rys. 89. Zdjęcie mikroskopowe RDX kl. 5 (Nitro-Chem, podziałka 50 μ m)

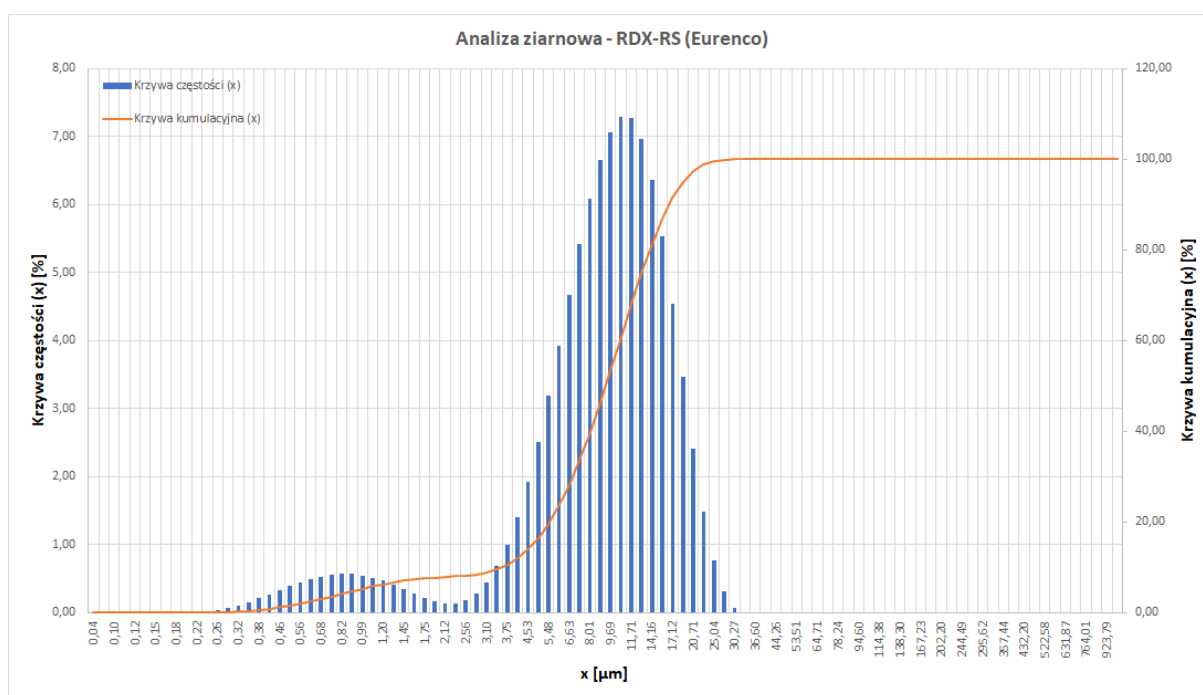


Rys. 90. Rozkład granulometryczny RDX kl. 5 (Nitro-Chem)

Natomiast RS-RDX składa się z bardzo drobnych cząstek o kształcie zbliżonym do sferycznego (rys. 91). Morfologia ta jest uzyskiwana w zastrzeżonym procesie rekryształizacji, który według producenta pozwala na zmniejszenie wrażliwości heksogenu na działanie fali uderzeniowej czy bodźców mechanicznych. Analiza granulometryczna wykazała, iż dominująca większość (~85%) cząstek tego produktu charakteryzuje się wymiarem w zakresie 4-20 μ m, a największe kryształy nie przekraczają 32 μ m (rys. 92).



Rys. 91. Zdjęcie mikroskopowe RDX-RS (Eurenco, podziałka 50 μ m)



Rys. 92. Rozkład granulometryczny RDX-RS (Eurenco)

Wszystkie stosowane rodzaje heksogenu cechują się małą zawartością oktogenu, nie przekraczającą 3% (wg. kart charakterystyki).

5.2.2. Przygotowanie testowych odlewów kompozycji bazowej (PRX-0)

Pierwsze, próbne odlewy wykonywano w niewielkiej skali (50 g kompozycji), wykorzystując układ złożony ze zlewki o pojemności 150 ml z łopatkowym mieszadłem mechanicznym, termoparą oraz łaźnią glicerynową o temperaturze 120 °C. Przygotowanie kompozycji rozpoczynano od stopienia PrNQ (30% mas.), a następnie porcjami dodawano bimodalną mieszaninę frakcji heksogenu (70% mas., w proporcji 7 części frakcji grubokrystalicznej - 3 części frakcji drobnokrystalicznej). Tempo dodawania dobierano tak, aby nie spowodować aglomerowania się składników stałych i uniknąć nadmiernego

ochłodzenia mieszaniny. Po wprowadzeniu całego heksogenu, mieszanie kontynuowano przez 15 minut w celu dogrzania kompozycji do właściwej temperatury. Następnie usuwano mieszkadło i odlewano kompozycję do wcześniej ogrzanej formy silikonowej o średnicy wewnętrznej 25 mm i wysokości 25 mm. Formę, napełnioną do utworzenia menisku wypukłego, przenoszono do cieplarki ogrzanej do temperatury 110 °C, gdzie po wyłączeniu ogrzewania następowało powolne ochładzanie i krzepnięcie kompozycji (studzenie do temperatury pokojowej trwało ok. 6 godz.). Zastygnięty odlew był następnie wyjmowany z formy i po usunięciu nadlewki oceniano obecność defektów powierzchni, a także wyznaczano przybliżoną gęstość.

Pozostały nadmiar kompozycji przenoszono za pomocą metalowej szpatułki na tacę z polipropylenu, gdzie krzepła ona w formie cienkiego plastra. Po ostygnięciu był on następnie rozkruszany na prasie hydraulicznej z osłoną pancerną, przez ściśnięcie go pomiędzy dwoma owiniętymi w papier deskami. Uzyskany granulat był następnie dalej rozdrabniany i przesiewany w celu uzyskania odpowiednich frakcji do badania wrażliwości na działanie bodźców mechanicznych, lub też wykorzystywany do ponownego stopienia w kolejnych eksperymentach.

5.2.3. Badania PRX-0

Po badaniach wstępnych, proces przygotowania kompozycji przeskalowano tak, aby prowadzić proces w dedykowanym mosiężnym topielniku, którego ścianki wraz z wylewką stanowią jednocześnie płaszcz grzewczy. Dzięki temu utrzymują one stałą, dokładnie kontrolowaną temperaturę, co zapobiega ochładzaniu kompozycji w trakcie zalewania, i znacząco ułatwia przygotowanie ładunków pozbawionych defektów. Jednorazowo przygotowywano szarże po 500 g kompozycji, którą odlewano w rurki miedziane o średnicy 25 mm i ściance 2,5 mm. Długość rurki wynosiła 10 cm + 4 cm doklejonej za pomocą termoodpornej taśmy nadlewki. Po zastygnięciu ładunku nadlewkę odłamywano, a ładunek wypychano z formy na prasie hydraulicznej umieszczonej za przegrodą pancerną. Po wstępnej wizualnej ocenie ścianek ładunków były one następnie odpowiednio rozcinane i wykorzystywane do przeprowadzenia prób zdolności do detonacji oraz pomiaru prędkości detonacji.

Dokładne rezultaty tych prób nie mogą jednak zostać zamieszczone w niniejszej pracy, ponieważ stanowią zastrzeżony przedmiot umowy pomiędzy Wojskową Akademią Techniczną i firmą Nitro-Chem S.A. Można jednak nadmienić, że kompozycja PRX-0 wykazuje powtarzalnie zdolność do detonacji od pobudzacza heksogenowego w ładunkach o średnicy 25 mm bez otoczki.

5.2.3. Modyfikacje kompozycji bazowej – kompozycje PRX-1 i PRX-1M

Po przeanalizowaniu całokształtu prac nad kompozycją bazową PRX-0, a także uwzględnieniu opinii specjalistów – technologów z firmy Nitro-Chem S.A., można ocenić, iż co prawda kompozycja ta pozwala na wytworzenie w skali laboratoryjnej ładunków odlewanych nawet o relatywnie niewielkich średnicach, jednakże wykazuje istotne wady, które mogłyby poważnie utrudniać jej odlewanie w warunkach przemysłowych. Problematiczna wydaje się być przede wszystkim wysoka lepkość tej kompozycji, objawiająca się przez „rwanie się” strumienia półpłynnej masy przy zalewaniu do form, a także (pod koniec

odlewania) koniecznością wygarniania kompozycji z topielnika za pomocą szpatułki. Dodatkowo odlana kompozycja jest krucha i łatwo pęka pod naciskiem, wytwarzając przy tym znaczną ilość drobnego pyłu – co mogłoby świadczyć o odspajaniu się zastygłej osnowy od ziaren zawieszonych w niej heksogenu.

Aby zniwelować powyższe problemy, postanowiono zmodyfikować kompozycję bazową przez niewielkie zwiększenie udziału fazy ciekłej oraz wprowadzenie dodatku wosku, poprawiającego spoiłość odlewów. Problemem okazał się fakt, iż ze względu na polarny charakter PrNQ, związek ten (w przeciwieństwie do np. trotylu) nie miesza się z typowo stosowanymi w kompozycjach wybuchowych woskami naturalnymi. Jednakże w trakcie prac badawczych prowadzonych w Zakładzie Materiałów Wybuchowych wykazano, iż możliwe jest sporządzenie stabilnej emulsji wosku Carnauba w PrNQ, stosując niewielki dodatek lecytyny[164].

Zaproponowany zmodyfikowany skład przedstawiał się następująco: 65% bimodalnego heksogenu (proporcja frakcji grubokrystalicznej do drobnokrystalicznej 7:3), 30% n-propylonitroguanidyny, 4,95% wosku carnauba, 0,05% lecytyny. Procedura przygotowania odlewów testowych była zbliżona do kompozycji PRX-0, przy czym po stopieniu PrNQ dodawano w jednej porcji wosk z rozdrobnioną lecytyną i mieszano intensywnie przez 30 minut do utworzenia trwałej emulsji (rys. 93). Następnie dodawano RDX i kontynuowano mieszanie zgodnie z opisaną poprzednio procedurą.

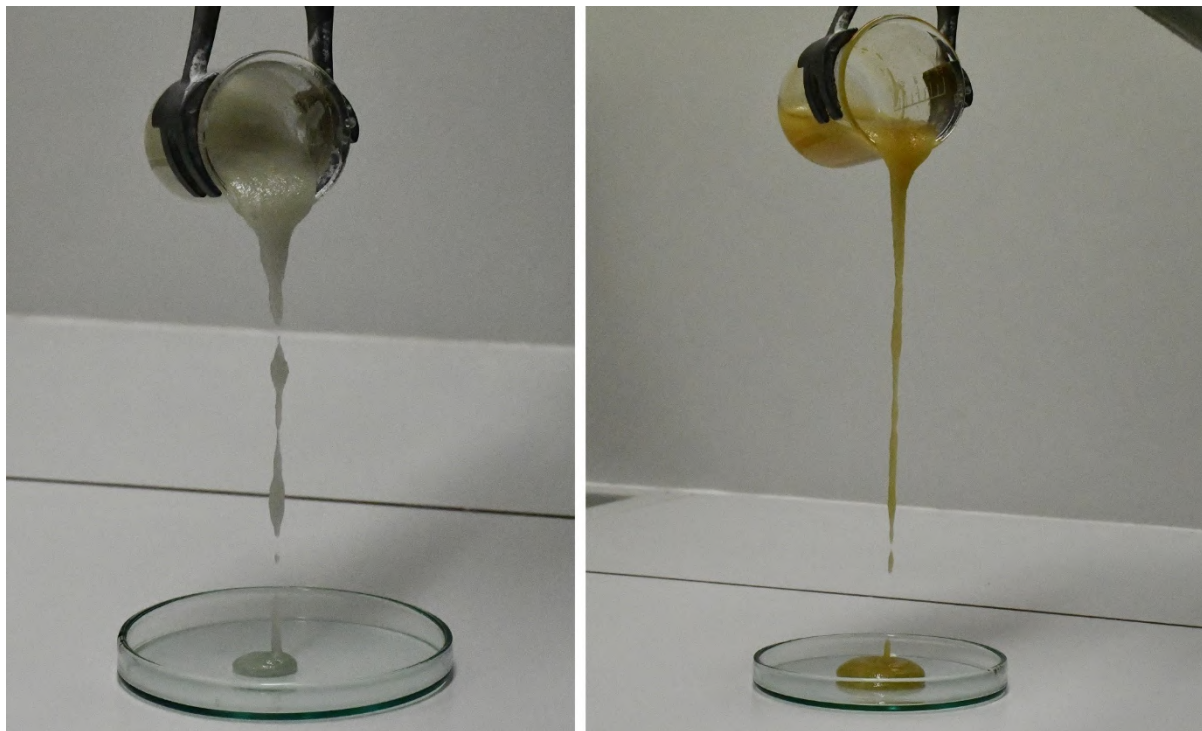


Rys. 93. Wytworzona emulsja wosku Carnauba w PrNQ

Po wykonaniu wstępnych badań postanowiono dodatkowo sprawdzić, czy zamiana frakcji drobnokrystalicznej heksogenu na cząstki o bardziej symetrycznym kształcie powoduje poprawę lejukości kompozycji oraz jej odpornością na działanie bodźców mechanicznych. W tym celu zamiast heksogenu klasy 5 dostarczonego przez Nitro-Chem zastosowano heksogen RS-RDX produkcji Eurenco. Modyfikacja ta była oznaczana jako PRX-1M. Zmiana parametrów reologicznych była niewielka, jednakże stwierdzono zmniejszenie wrażliwości na uderzenie, wobec czego modyfikację tą stosowano w dalszych testach w większej skali.

Ponieważ temperatura 120 °C, w której odlewano ładunki kompozycji PRX leży poza zakresem pomiarowym znajdującego się na wyposażeniu ZMW lepkościomierza, nie udało się zarejestrować zmian lepkości kompozycji w funkcji temperatury. Wykonano jedynie prosty eksperyment, polegający na ocenie ciągłości strumienia porcji kompozycji wylewanej

z wysokości ok. 30 cm na szalkę. Pozwala on jednak zaobserwować istotną różnicę w lejności kompozycji – kompozycja bazowa wypływa ze zlewki z dużą trudnością, a jej strumień jest przerywany. Natomiast kompozycja zmodyfikowana przez dodatek wosku (PRX-1) wypływa znacznie łatwiej, a jej strumień ma postać jednorodną i ciągłą (rys. 94). Obserwacje te potwierdziły się również w trakcie przygotowania ładunków w większej skali, gdzie odlewanie było dużo łatwiejsze w przypadku kompozycji zawierającej wosk.



Rys. 94. Ocena lejności kompozycji. Po lewej PRX-0, po prawej PRX-1

5.2.4. Badania podstawowych właściwości uzyskanych kompozycji

Po dobraniu składu każdej kompozycji, przed przystąpieniem do badań w większej skali konieczne było przeprowadzenie badań podstawowych parametrów istotnych z punktu widzenia bezpieczeństwa (wrażliwość na bodźce mechaniczne, stabilność termiczna), a także właściwości istotnych technologicznie (gęstość, twardość).

5.2.4.1. Ocena gęstości kompozycji

Aby wykluczyć zaburzenia pomiarów wynikające z obecności w odlewach defektów powierzchniowych i okluzji, gęstość kompozycji wyznaczono piknometrycznie dla ich granulatów (frakcji 0,5-1 mm, używanej także do badania wrażliwości na uderzenie). Wyniki zestawiono w tabeli 58.

Tabela 58. Wyznaczone piknometrycznie gęstości granulatów kompozycji PRX

Kompozycja	Gęstość [g/cm ³]
PRX-0	1,6093±0,0053
PRX-1	1,5535±0,0044
PRX-1M	1,5415±0,0033

5.2.4.2. Badanie twardości

Badanie twardości wykonywano za pomocą twardościomierza ze skalą Shore D, na dolnej powierzchni przygotowanych w formach silikonowych odlewów testowych. Dla każdej próbki pomiar wykonywano dziesięciokrotnie, przyjmując jako wynik maksymalne wychylenie wskazówki miernika. Rezultaty uśredniano zaokrąglając do wartości całkowitej (tabela 59).

Tabela 59. Rezultaty badania twardości

Badana próbka	Wyniki pomiarów	Średnia gęstość [ShD]
TNT	52,50,48,50,47,49,47,48,51,49	49
TNT modyf. HNS	53,51,53,53,52,50,52,53,53,51	52
Kompozycja B	62,63,64,60,60,59,64,59,60,58	61
PrNQ	54,55,55,58,57,58,56,54,56,55	56
PRX-0	66,64,67,66,68,64,68,66,67,66	66
W. Carnauba	55,57,55,55,54,58,56,57,56,58	56
PrNQ/Carnauba (osnowa topliwa)	52,51,52,50,51,49,51,52,52,53	51
PRX-1	65,62,66,68,65,64,64,63,62,63	64
PRX-1-M	60,62,63,63,62,62,61,60,61,59	61

Jak widać kompozycje zawierające PrNQ cechują się nieznacznie większą twardością od kompozycji B. Zgodnie z przewidywaniami, dodatek wosku Carnauba obniżył twardość względem kompozycji PRX-0, choć różnica nie jest znacząca. Co interesujące, zamiana rodzaju RDX stanowiącego drobnokrystaliczną frakcję kompozycji (z kl. 5 na RS) spowodowała dalszy spadek twardości kompozycji PRX-1M do poziomu równego kompozycji B.

5.2.4.3. Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne

Przed przystąpieniem do badań kompozycji w większej skali, standardowo konieczne było wyznaczenie ich właściwości na bodźce mechaniczne. Wyznaczano dolną granicę wrażliwości, tj. najniższą energię/siłę, przy której odnotowano oznaki rozkładu próbki. Szerszy opis metodyki badań zamieszczono w punkcie 1.8 niniejszej pracy.

Wszystkie badane kompozycje okazały się być niewrażliwe na tarcie w standardowym zakresie badania na aparacie tarciovym Petersa (FS >360N). Rezultaty badań zestawiono w tabeli 60.

Tabela 60. Wyniki badania wrażliwości na tarcie kompozycji serii PRX

Obciążenie [N]	PRX-0	PRX-1	PRX-1M
360	-,-,-,-,-,-	-,-,-,-,-,-	-,-,-,-,-,-

Wrażliwość na uderzenie wszystkich badanych kompozycji jest zbliżona lub mniejsza od trotylu (15 J), który zazwyczaj uznawany jest za materiał mało wrażliwy na ten rodzaj bodźca. Zgodnie z przewidywaniami, najwyższą wrażliwością (choć wciąż relatywnie niską, identyczną z TNT) cechuje się kompozycja bazowa PRX-0, która nie zawiera wosku. Jego 5% dodatek pozytywnie wpłynął na odczulenie kompozycji na uderzenie (wrażliwość 19 J). Również modyfikacja polegająca na zmianie drobnokrystalicznej frakcji heksogenu na RS-RDX w istotnym stopniu obniżyła wrażliwość kompozycji (do wartości 23 J), wobec czego

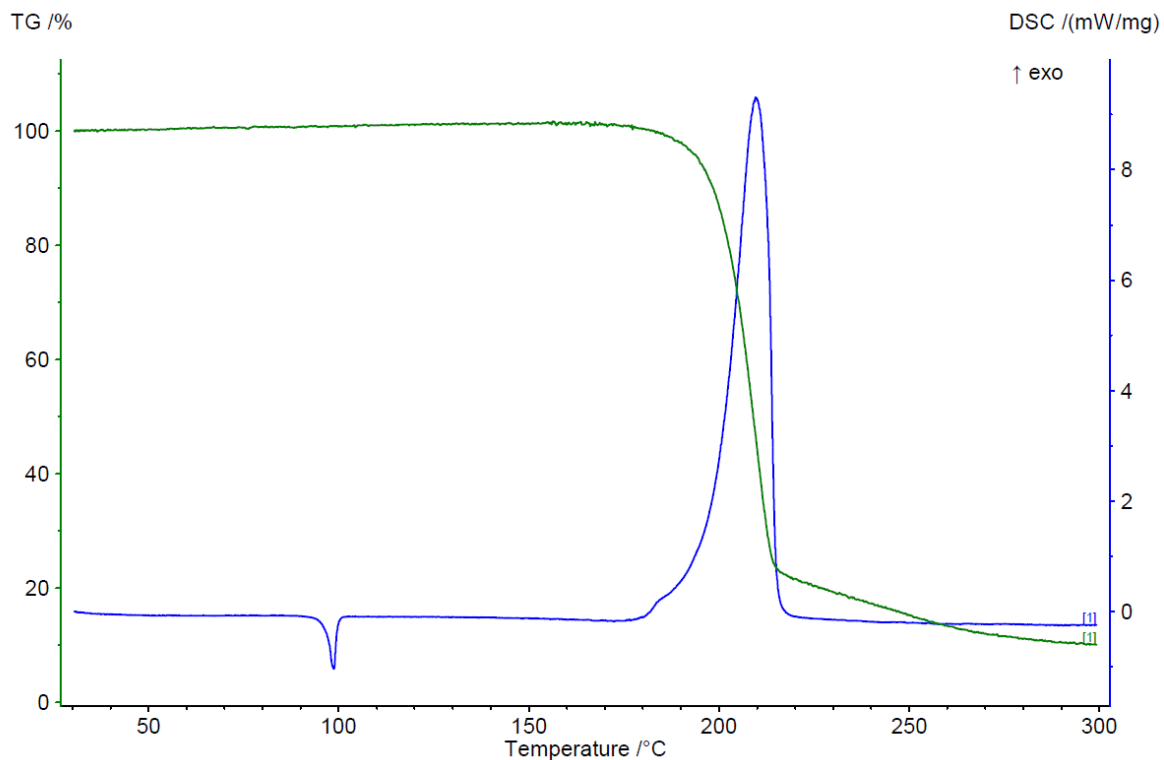
zdecydowano się zastosować ją we wszystkich badaniach w większej skali. Rezultaty badania wrażliwości na uderzenie kompozycji PRX zestawiono w tabeli 61.

Tabela 61. Wyniki badania wrażliwości na uderzenie kompozycji PRX

Energia [J]	PRX-0	PRX-1	PRX-1M
25	+	+	-,-,-,+
24	+	-,+	-,-,-,+
23	-,-,-,+	-,+	-,-,-,-,+
22	-,+	-,-,-,-,+	-,-,-,-,-,-
21	-,-,-,+	-,-,-,-,+	
20	-,+	-,,-,+	
19	-,+	-,-,-,-,-,+	
18	-,-,-,+	-,-,-,-,-,-	
17	+		
16	-,-,-,+		
15	-,-,-,-,-,+		
14	-,-,-,-,-,-		

5.2.4.4. Badanie stabilności termicznej metodą DSC

Badanie kompozycji PRX techniką TG/DSC prowadzono w tygielkach aluminiowych dla naważek o masie ok. 2 mg. Zarejestrowane przebiegi dla wszystkich trzech kompozycji są praktycznie identyczne. Przykładowy termogram przedstawiono na rysunku 95.

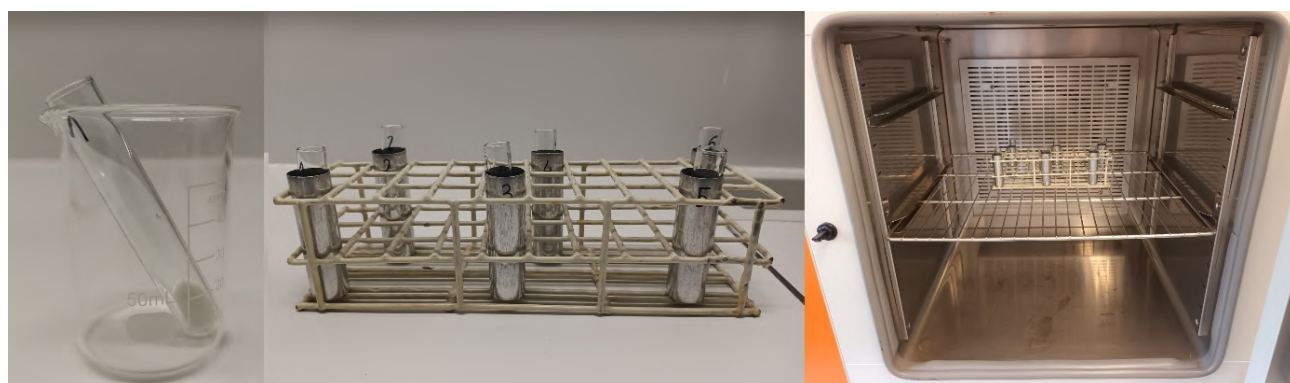


Rys. 95. Termogram TG/DSC zarejestrowany dla próbki kompozycji PRX-0

Podczas ogrzewania kompozycji serii PRX, w temperaturze ok. 95 °C następuje topnienie n-propyloinitroguanidyny, a następnie powyżej 180 °C rozpoczyna się rozkład, który zachodzi z maksymalną szybkością w temperaturze ok. 210°C. Warto zauważyć, iż do momentu rozpoczęcia rozkładu kompozycji na krzywej termogravimetrycznej nie występują ubytki masy. Świadczy to o bardzo niskiej prężności par PrNQ. Analogiczne kompozycje zawierające trotyl wykazują postępujący ubytek masy w wyniku parowania tego związku obserwowalny już od temperatury 150 °C, nawet w przypadku, gdy analiza jest prowadzona w tyglach z pokrywką.

5.2.5. Badanie stabilności termicznej kompozycji na podstawie normy PN-V-04011-21

Badanie stabilności termicznej wg. normy PN-V-04011-21 polega na długotrwałym wygrzewaniu próbek badanego materiału i okresowym oznaczaniu ubytku masy. Dla każdego badanego materiału odważa się do 2 próbek o średnicy 10 mm i długości 75 mm próbki o masie ok. 0,6 g (z dokładnością do 0,0001 g). Następnie próbki ustawia się w stojaku umieszczanym centralnie w komorze ciepłarki rozgrzanej do temperatury 100 °C. Dla każdego badanego materiału jedną z próbek wyjmuje się po 48 h i 96 h, przenosi do eksykatora, studzi i poddaje ważeniu. Materiał uznaje się za stabilny, jeżeli ubytek masy nie przekracza 0,3% (chyba że warunki techniczne wyrobu stanowią inaczej). Natomiast drugą próbkę wygrzewa się nieprzerwanie przez 100 h, po czym dokonuje się oceny, czy wystąpiły objawy rozkładu takie jak zmiana barwy lub zapłon/wybuch. Sposób wykonania badania zilustrowano na rysunku 96, natomiast rezultaty przedstawiono w tabelach 62 i 63.



Rys. 96. Badanie stabilności termicznej wg. normy PN-V-04011-21. Od lewej: odważona próbka w probówce, próbki umieszczone w stojaku, próbki w komorze ciepłarki.

Tabela 62. Zmiany masy próbek ogrzewanych w dwóch cyklach po 48 godzin

Próbka	m_0 [g]	Δm_{48h} [g]	Δm_{96h} [g]	Δm_{sum} [%]
PrNQ	0,6055	0,0006	0,0005	0,18
PRX-0	0,6031	0,0003	0,0000	0,05
PRX-1M	0,6058	0,0018	0,0009	0,40

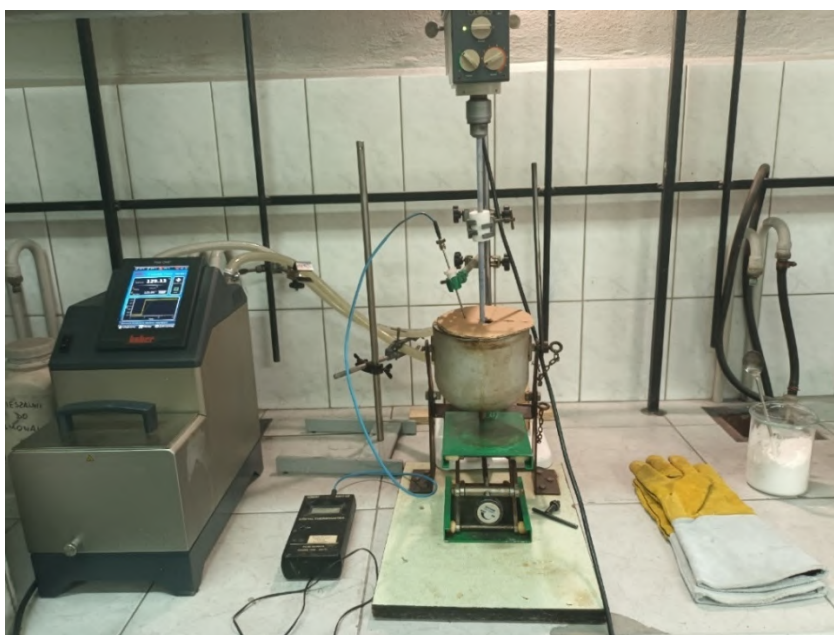
Tabela 63. Zmiany masy próbek podczas ciągłego ogrzewania przez 100 godzin

Próbka	Δm_{100h} [g]	Δm_{100h} [%]	Objawy rozkładu
PrNQ	0,0013	0,20	Brak
PRX-0	0,0019	0,30	Brak
PRX-1M	0,0024	0,39	Brak

Analizując uzyskane rezultaty, można zauważyć, iż PrNQ oraz kompozycja bez dodatku wosku (PRX-0) spełniają wymogi normy, natomiast dla kompozycji PRX-1M ubytek masy przekroczył dopuszczalną wartość o 0,1%. Badanie to jednak jest szczególnie wymagające dla topliwych materiałów wybuchowych, które w temperaturze 100 °C występują już w stanie ciekłym, a ich składniki mogą łatwo ulegać parowaniu. Rezultaty uzyskane dla kompozycji PRX-1M są znacznie lepsze od uzyskiwanych w tym badaniu dla trotylu ($\Delta m_{sum} = 0,75\%$), czy stanowiącej mieszaninę TNT/NTO/wosk/Al kompozycji K-43 ($\Delta m_{sum} = 0,69\%$) [21]. Uwzględniając niewielki ubytek masy kompozycji nie zawierającej wosku Carnauba, prawdopodobnie wynik dla kompozycji PRX-1M jest przede wszystkim skutkiem parowania tego składnika.

5.3. Odlewanie zasadniczych ładunków w skali wielkolaboratoryjnej

Po zbadaniu podstawowych właściwości opracowanych kompozycji, zdecydowano się przystąpić do odlania w większej skali ładunków najbardziej perspektywicznego wariantu – PRX-1M. Ładunki te posłużyły do weryfikacji zdolności do detonacji tej kompozycji, wyznaczenia prędkości i ciśnienia detonacji, kalometrycznego pomiaru ciepła wybuchu, a także przeprowadzenia testu przejścia palenia w detonację. Kompozycje przygotowywano w mosiężnym topielniku o pojemności 800 cm³ ze ściankami ogrzewanymi za pomocą cyrkulatora olejowego (rys. 97). Aby zapewnić odpowiedni poziom mieszaniny w topielniku, każdorazowo przygotowywano porcję kompozycji o masie nie mniejszej niż 500 g.



Rys. 97. Układ do przygotowywania kompozycji w skali wielkolaboratoryjnej

Próby rozpoczęto od ustandaryzowania procedury sporządzania kompozycji. Bazowała ona na próbach wstępnych opisanych w punkcie 5.2.3. Jej przebieg był następujący: po rozgrzaniu oleju w cyrkulatorze do temperatury 125 °C (eksperymentalnie ustalono, że zapewnia ona osiągnięcie przez kompozycję temperatury 120 °C), do topielnika wprowadzano воск Carnauba zmieszany ze sproszkowaną lecytyną. Uruchamiano mieszadło i porcjami w ciągu 5 minut dodawano PrNQ. Po wprowadzeniu składników topliwych zwiększano prędkość mieszadła do 300 obr./min. i mieszano przez 15 minut aby powstała emulsja. Następnie ponownie zmniejszano obroty do 50 obr./min. i w ciągu 15-20 minut wprowadzano heksogen. Po wprowadzeniu heksogenu prędkość mieszadła ponownie zwiększano do 200 obr./min i kontynuowano mieszanie przez kolejne 15 minut. Gdy temperatura w topielniku osiągała 120 °C, usuwano mieszadło i przystępowano do odlewania gotowej kompozycji.

Pierwsze odlewy wykonywano w rurach miedzianych o średnicy wewnętrznej 25 mm (ścianka 2,5 mm). Ich długość wynosiła 10 cm + 4 cm tzw. nadlewki. Wewnętrzną ściankę rurki smarowano cienką warstwą smaru silikonowego, którego nadmiar następnie usuwano suchym ręcznikiem papierowym aż do uzyskania jednolitego, połyskliwego filmu. Elementy formy sklejało się ze sobą taśmą termoodporną, a od dołu zamykano ją krążkiem teflonowym. Masę kompozycji potrzebną do całkowitego wypełnienia jednej formy oszacowano na ok. 105 g.

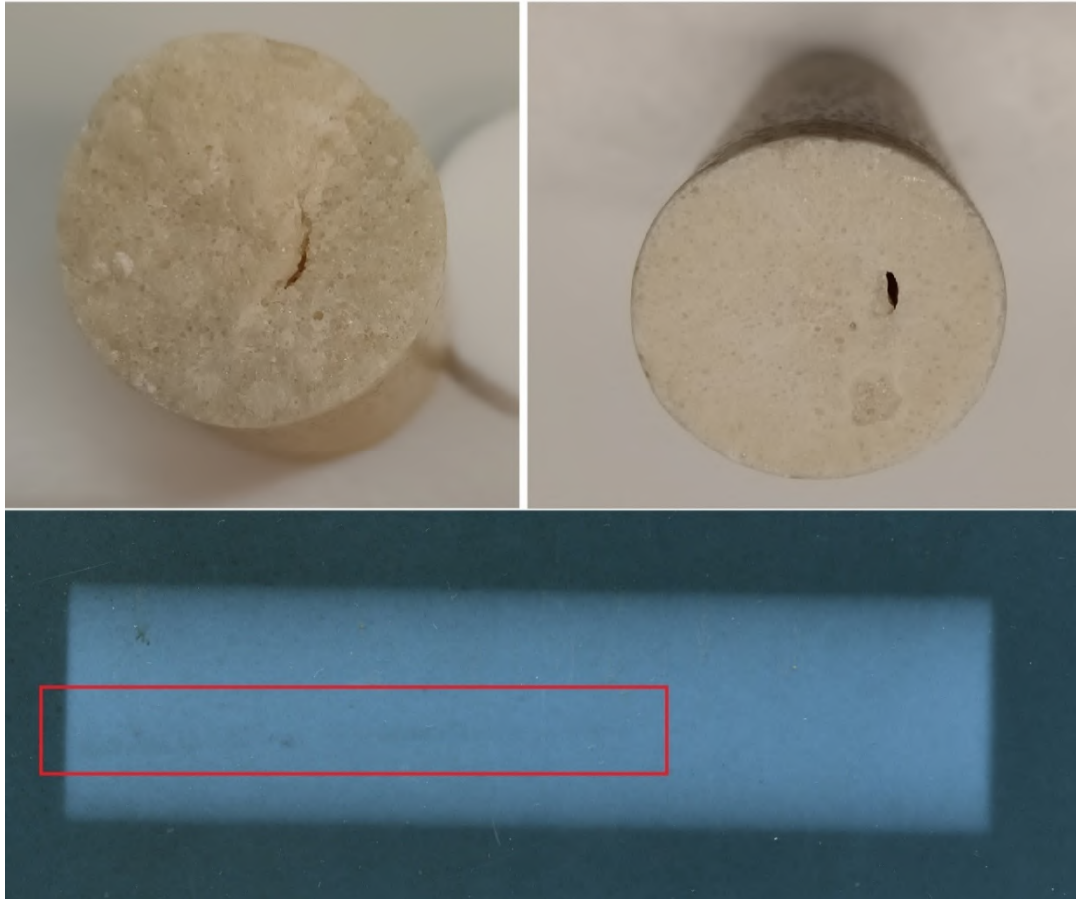
W pierwszym eksperymencie zaelaborowane kompozycją formy zostały owinięte warstwą izolującego materiału i umieszczone w cieplarni wstępnie rozgrzanej do temperatury 90°C. Po zamknięciu komory cieplarki urządzenie zostało wyłączone i kompozycja ulegała studzeniu w ciągu ok. 12 godz. Następnego dnia wyjęto wystudzone ładunki, zdjęto taśmę łączącą nadlewki i odłamano je. Aby wydobyć odlew z formy, wypychano go kołkiem drewnianym na prasie.

Wstępna ocena powierzchni ładunków ujawniła jednak, iż w osi ładunków prawdopodobnie występują pęknięcia będące wynikiem skurczu materiału podczas odprowadzania ciepła przez dobrze przewodzące ścianki formy. Obserwacja ta została potwierdzona poprzez wykonanie zdjęcia rentgenowskiego, które ujawniło, iż kawerna (przedstawiona na rys. 98) sięga ok. 2/3 całkowitej wysokości ładunku. Kawerna powodowała również niewielkie obniżenie gęstości ładunku, która wynosiła 98,1% wartości wyznaczonej piknometrycznie dla granulatu kompozycji. Ponieważ obecność takich defektów byłaby nieakceptowalna w gotowej amunicji, a do tego potencjalnie mogłaby wpłynąć na wyniki dalszych badań, zdecydowano się zmodyfikować technologię odlewania ładunków.

Aby zredukować możliwość powstawania podobnych defektów, zastosowano technikę chłodzenia strefowego ładunków. Polega ona na schładzaniu formy w kontrolowany sposób przez zastosowanie węzownicy z przepływającą zimną wodą. Pozwala to na wymuszenie krystalizacji kompozycji od dołu formy do górnej jej części. Dzięki temu ciekły materiał pozostający nad strefą chłodzoną może grawitacyjnie wpływać w ewentualne powstające zagłębienia, co zmniejsza prawdopodobieństwo powstawania kawern. Jako element chłodzący zastosowano spiralę z węża PVC o średnicy zewnętrznej 8 mm, nawiniętego w dopasowaną do formy spiralę o 3 zwojach (rys. 99). Po napełnieniu formy kompozycją, jej górną część owijano tkaniną izolacyjną, natomiast od dołu rozpoczynano chłodzenie. Spiralę w równych odstępach czasu (5 minut dla formy 25 mm, 8 minut dla 40 mm) podnoszono o odcinek równy połowie jej wysokości, aż do momentu osiągnięcia miejsca złączenia zasadniczej części formy

z nadlewką. Następnie nadlewkę odłamywano, odlew wypychano z formy na prasie i oceniano wizualnie jego jakość.

Odlewy uzyskane tą metodą miały gładką powierzchnię (co ułatwiało ich usuwanie z form), a także nie były spękane i nie miały innych defektów, co zostało dodatkowo potwierdzone przez wykonanie zdjęć rentgenowskich (rys.100). Średnia gęstość próbnie odlanych ładunków wynosiła $1,524 \text{ g/cm}^3$ (98,9% wartości wyznaczonej piknometrycznie dla granulatu).

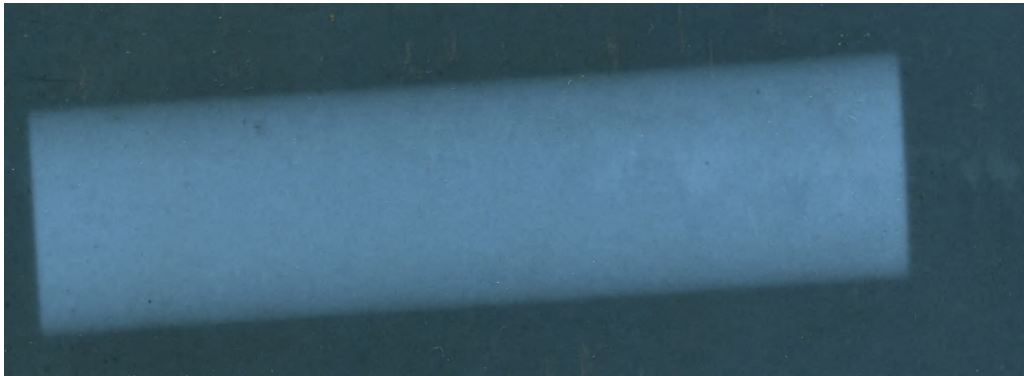


Rys. 98. Pęknięcie w ładunku swobodnie stygnącym. Widoczny defekt tego samego ładunku w przełomie (po lewej) i na wyrównanej powierzchni (po prawej), a także na zdjęciu rentgenowskim (czerwonym kolorem zaznaczono obszar występowania defektu).

Po dopracowaniu technologii odlewania ładunków przystąpiono do wykonania serii eksperymentalnych ładunków do celów badawczych. Ładunki po ostygnięciu i wyjęciu z formy oddzielano od nadlewek i wyrównywano powierzchnię przełomu poprzez jej nadtopienie na szklanej szalce rozgrzanej do temperatury $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 101). Odlewy o średnicy 25 mm, wykorzystywano w próbach zdolności do detonacji, do pomiaru prędkości detonacji oraz do wyznaczenia ciepła detonacji metodą kalorymetryczną. Ponadto odlano także ładunki o średnicy 40 mm, wykorzystując w tym celu formę o wysokości 42 mm (nadlewka miała identyczną wysokość) wykonaną z polerowanej bezszwowej rury stalowej o grubości ścianki 2,5 mm. Ładunki te zostały wykorzystane w badaniu ciśnienia detonacji metodą pomiaru głębokości wgłębienia w płycie stalowej.



Rys. 99. Chłodzenie strefowe odlanych ładunków

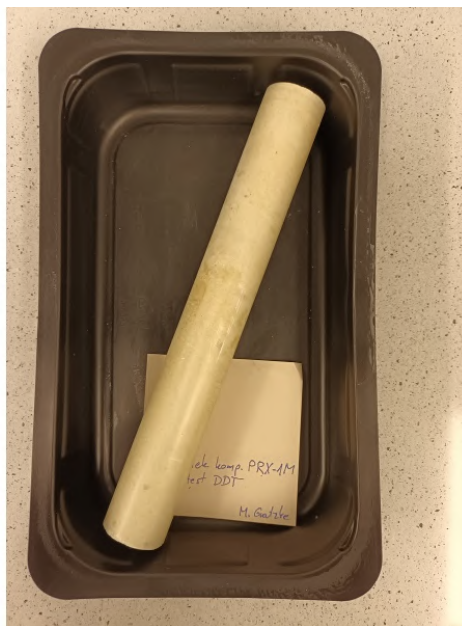


Rys. 100. Zdjęcie rentgenowskie ładunku 25 mm chłodzonego strefowo

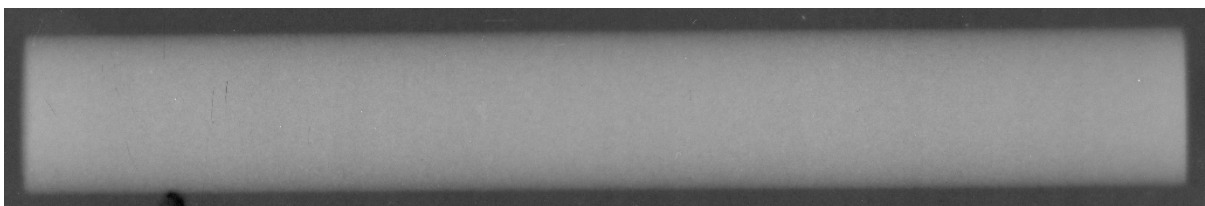


Rys. 101. Wyrównywanie powierzchni przełomu ładunku przez nadtapianie

W ostatnim etapie przygotowano także specjalny odlew o średnicy 32 mm i długości 263 mm w celu przeprowadzenia badania przejścia palenia w detonację. Aby wykonać ładunek o tak dużej asymetrii wymiarów (długość przekraczająca 8 średnic), konieczne było zmodyfikowanie układu do chłodzenia strefowego. Odlewanie prowadzono bezpośrednio w rurze stalowej przeznaczonej do testu (grubość jej ścianki wynosi 6 mm). Jej ścianki pokryto cienkim filmem smaru silikonowego. Do górnej części rury zamocowano odcinek stanowiący nadlewkę (70 mm), natomiast w dolnej części umieszczono korek teflonowy, który jednocześnie formował w rurze dystans przeznaczony na wprowadzenie ładunku zapłonowego w trakcie testu. Dodatkowo na górną część rury nałożono spiralę miedzianą (rys. 102), przez którą z drugiego cyrkulatora tłoczono czynnik grzewczy o temperaturze 125 °C. W ten sposób górna część ładunku była aktywnie dogrzewana, co uniemożliwiało utworzenie w niej zakrzepu blokującego spływanie w dół kurczącej się kompozycji. Ze względu na grubość ścianek rury, zdecydowano także znacząco wydłużyć czas chłodzenia, który wyniósł 30 minut na każde 2,5 cm. Po wystygnięciu formy odłamano nadlewkę, i wyrównano powierzchnię przełomu. Ładunek miał gładką powierzchnię (rys. 102) i był ściśle dopasowany do rury testowej, lecz możliwe było jego wyjęcie i włożenie do niej bez konieczności wykorzystywania prasy. Aby upewnić się, iż nie występują w nim defekty wewnętrzne, wykonano jego zdjęcie rentgenowskie, rys. 103. Gęstość ładunku wynosiła 99,8% gęstości wyznaczonej piknometrycznie.



Rys. 102. Po lewej: układ do chłodzenia strefowego ładunku z jednoczesnym dogrzewaniem odcinka nadlewkowego. Po prawej: gotowy ładunek (ϕ 32 mm) wyjęty z formy.



Rys. 103. Zdjęcie rentgenowskie ładunku o średnicy 32 mm przeznaczonego do testu DDT

5.4. Badania strzałowe kompozycji PRX-1M

- **Zdolność do detonacji PRX-1M**

Przed wykonaniem badań strzałowych w większych ładunkach, konieczne było zweryfikowanie, czy kompozycja PRX-1M wykazuje zdolność do detonacji w najmniejszej ze średnic odlewanych ładunków (25 mm), oraz czy do jej zainicjowania konieczne jest stosowanie pobudzacza. Przebieg testu był następujący: ładunek o średnicy 25 mm i wysokości 50 mm był ustawiany w bunkrze na płycie stalowej o grubości 1,5 mm podpartej pierścieniem stalowym. Od góry do ładunku doklejało się polimerowy element centrujący zapalnik, oraz – w przypadku testu z pobudzaczem – zaprasowaną pastylkę o masie 5 g z flegmatyzowanego heksogenu zaprasowanego do gęstości 1,65 g/cm³. Następnie ładunek uzbrajano w zapalnik elektryczny ERG i detonowano, po czym oceniano, czy nastąpiło przebicie płyty stalowej. W przypadku próby pobudzania ładunku odlewanego bezpośrednio zapalnikiem nie doszło do detonacji materiału, lecz został on jedynie rozrzucony wokół płytki (rys. 104). Natomiast ładunek inicjowany z pomocą pobudzacza zdetonował dokonując przebicia płyty (rys. 105). Wyniki te wskazują, iż standardowy zapalnik elektryczny ERG generuje zbyt słaby impuls nadciśnienia, aby pobudzić do detonacji odlany ładunek kompozycji PRX-1M.

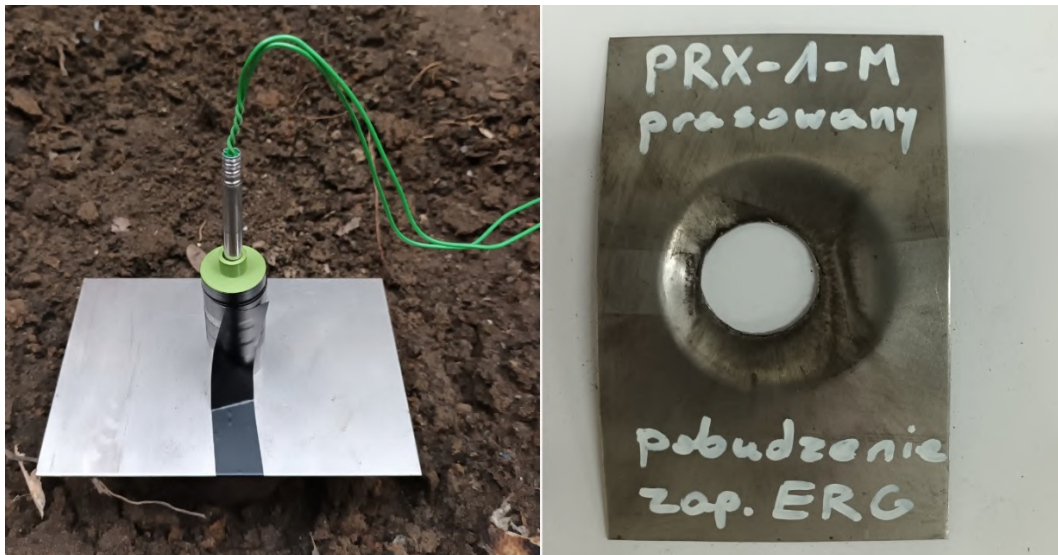
Dodatkowo przeprowadzono próbę, mającą na celu zweryfikowanie, czy możliwe jest pobudzenie zapalnikiem ładunków kompozycji PRX-1M wykonanych przez zaprasowanie jej granulatu na prasie hydraulicznej. W tym celu przygotowano 2 pastylki o średnicy i wysokości 25 mm, które połączono taśmą w jeden ładunek. Gęstość wyprasek wynosiła ok. 1,54 g/cm³. Ładunek prasowany został skutecznie pobudzony do detonacji standardowym zapalnikiem elektrycznym ERG (rys. 106). Można więc stwierdzić, iż kompozycja PRX-1M wykazuje zdolność do detonacji podobną do ładunków trotylowych, ponieważ one również wymagają użycia detonatora do zainicjowania detonacji w formie odlewanej, natomiast ładunki prasowanego TNT detonują od standardowego zapalnika. Zachowanie to wynika z obecności w ładunku prasowanym większej ilości granic ziaren i mikroskopijnych wolnych przestrzeni, które stanowią tzw. gorące punkty kluczowe dla przebiegu procesu detonacji materiału wybuchowego.



Rys. 104. Rezultaty badania zdolności do detonacji odlewanych ładunków kompozycji PRX-1M przy pobudzeniu wyłącznie zapalnikiem



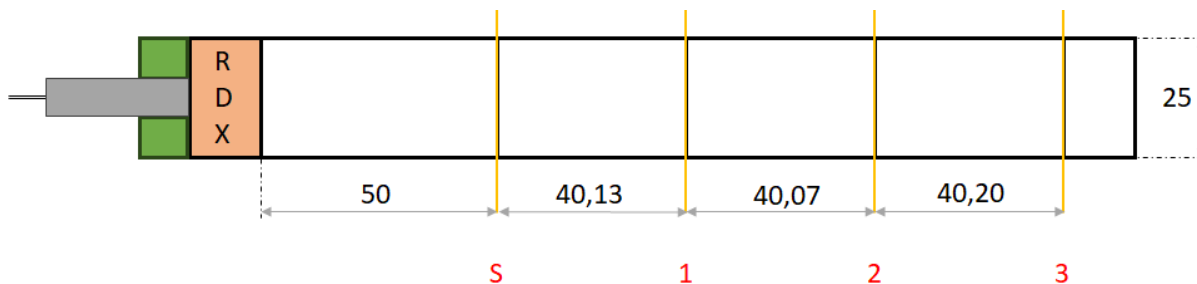
Rys. 105. Rezultat próby zdolności do detonacji odlanego ładunku PRX-1M z dodatkowym pobudzaczem heksogenowym



Rys. 106. Próba zdolności do detonacji ładunku zaprasowanego granulatu kompozycji PRX-1M

- **Pomiar prędkości detonacji**

Pomiaru prędkości detonacji dokonywano metodą czujników zwarciovych (pkt. 1.14). Schemat ładunku, pokazujący rozmieszczenie czujników i długości baz pomiarowych przedstawiono na rys. 107, natomiast zdjęcie ładunku na rys. 108. Wyniki pomiaru przedstawiono w tabeli 64.



Rys. 107. Schemat rozmieszczenia czujników zwarciovych w ładunku przygotowanym do pomiaru prędkości detonacji



Rys. 108. Zdjęcie ładunku kompozycji PRX-1M przygotowanego do badania prędkości detonacji

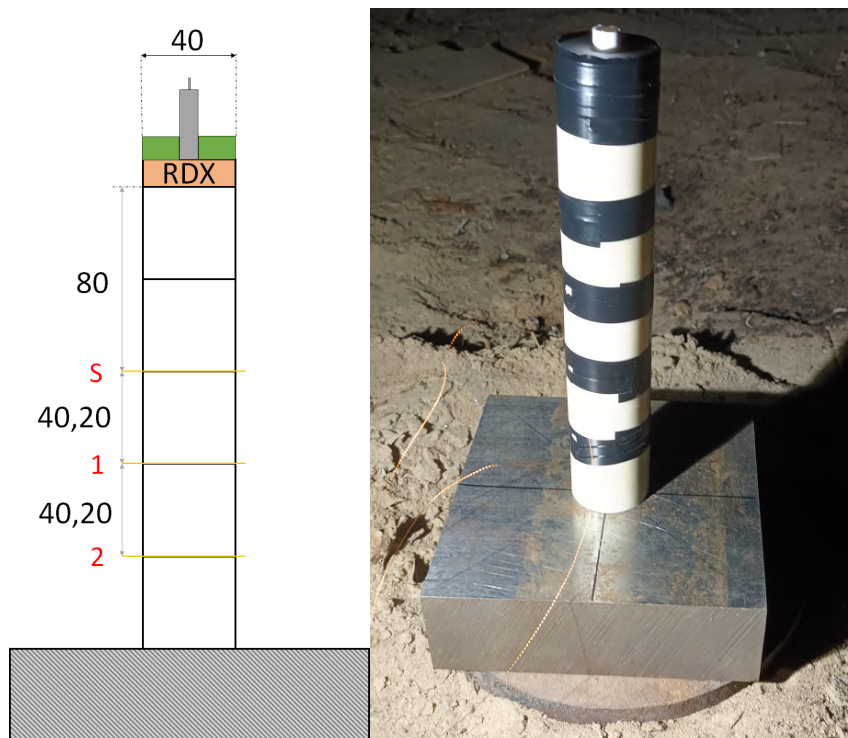
Tabela 64. Wyniki pomiaru prędkości detonacji kompozycji PRX-1M

Nr bazy pomiarowej	Odległość od czujnika startowego [mm]	Czas wyzwolenia [μ s]	Obliczona prędkość detonacji [m/s]
1	40,13	5,32	7544
2	80,20	10,63	7734
3	120,40	16,02	7495

Badany materiał w nieosłoniętych ładunkach o średnicy 25 mm i gęstości $1,524 \text{ g/cm}^3$ detonuje z prędkością $7590 \pm 140 \text{ m/s}$. Przewyższa pod tym względem trotyl ($D = 6900 \text{ m/s}$) ale ustępuje kompozycji B ($D = 7800 \text{ m/s}$). Ponadto dodatkowy pomiar w ładunku o średnicy 40 mm wykonano podczas badania ciśnienia detonacji (rys. 109). Zarejestrowana na obu bazach pomiarowych prędkość detonacji wynosiła 7670 m/s . Jest to wartość o ok. 80 m/s (4%) wyższa od uzyskanej dla ładunku o ϕ 25 mm, co pozwala wnioskować, że średnica ta jest bliska średnicy granicznej, lecz jej nie osiąga.

- **Pomiar ciśnienia detonacji metodą wgłębienia w płycie stalowej (ang. *plate dent test*)**

Badanie ciśnienia detonacji metodą wgłębienia w płycie stalowej przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 1.15. W trakcie pomiaru wykonano także dodatkowy pomiar prędkości detonacji metodą czujników zwarciovych. Schemat ładunku oraz jego zdjęcie przed badaniem przedstawiono na rysunku 109.



Rys. 109. Schemat ładunku kompozycji PRX-1M przygotowanego do testu wgłębienia w płycie stalowej, oraz ładunek przygotowany do badania

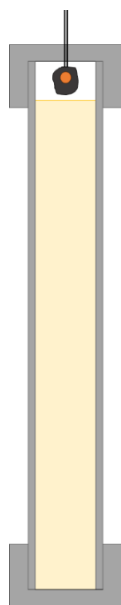
Zmierzona, maksymalna głębokość krateru wynosiła **6,96 mm**, a zatem ciśnienie detonacji PRX-1M w ładunku o gęstości $1,524 \text{ g/cm}^3$ ma wartość **23,0 GPa**. Wyznaczone w identycznych warunkach ciśnienia detonacji trotylu i flegmatyzowanego heksogenu wynoszą odpowiednio: 17,4 GPa przy gęstości $1,59 \text{ g/cm}^3$ i 23,8 GPa przy gęstości $1,62 \text{ g/cm}^3$.

- **Badanie wrażliwości na pobudzenie termiczne – przejście palenia w detonację**

Badanie skłonności materiałów wybuchowych do przejścia palenia w wybuch polega na zapaleniu ładunku badanego MW na zamkniętego w grubościenniej rurze stalowej za pomocą podsypki z prochu czarnego.

Używa się rur o średnicy wewnętrznej 32 mm, grubości ścianki 6 mm i długości 284 mm. W rurze, zamkniętej na jednym końcu stalową nakrętką, umieszcza się ładunek badanego materiału przygotowany tak, aby pozostawić ok. 21 mm pustej przestrzeni na zapłonnik złożony z elektrycznej główki zapalczącej (której przewody przeciągnięto przez otwór wywiercony w drugiej nakrętce zamykającej rurę), oraz 1,5 g prochu czarnego (FAM Pionki, granulacja D2: 0,56-0,9 mm) zawiniętego w woreczek foliowy (rys. 110).

Po złożeniu układu i dokręceniu nakrętek rurę umieszczono w środku grubościenniej stalowej rury o średnicy i wysokości 1 m, ustawionej w bunkrze. Na rurę nałożono plastikowy pojemnik, który stanowił dystans zapewniający swobodny rozlot fragmentów, które następnie są wyłapywane w warstwie piasku otaczającej ładunek (rys. 111). Po zapaleniu ładunku zbiera się wszystkie fragmenty rury, oraz – jeżeli występują – kawałki nieprzereagowanego materiału wybuchowego. Rezultat testu ocenia się na podstawie liczby fragmentów, na jakie została rozerwana rura (tabela 65).



Rys. 110. Schemat ładunku oraz zdjęcie jego elementów składowych



Rys. 111. Ładunek przygotowany do próby

Tabela 65. Klasyfikacja rezultatów testu przejścia palenia w detonację

Rezultat testu	Rodzaj reakcji	Klasyfikacja
Brak zmian masy materiału wybuchowego i rury po teście	Brak reakcji	0
Rura nie została rozerwana	Spalanie	0/1
Rura została rozerwana, ale pozostała w jednym kawałku i jej masa nie uległa zmianie	Rozerwanie wskutek wzrostu ciśnienia w wyniku spalania	1
Rura została rozerwana na 2-9 fragmentów	Deflagracja	2
Rura została rozerwana na 10-100 fragmentów	Wybuch	3
Rura została rozerwana na ponad 100 fragmentów	Detonacja	4

W przypadku kompozycji PRX-1M, zaobserwowano reakcję typu 1, tj. rozerwanie rury na skutek wzrostu ciśnienia, jednak rura pozostała w jednym kawałku a jej masa nie zmieniła

się. Ponadto zebrano 117,73 g kawałków niespalonej kompozycji, co stanowi 41,2% jej pierwotnej masy (rys. 112).



Rys. 112. Rezultat testu przejścia palenia w detonację

Wyniki testu świadczą o mniejszej wrażliwości kompozycji PRX-1M na ten typ bodźca termicznego niż w przypadku trotylu, który w tych warunkach ulega deflagracji z rozerwaniem rury na kilka kawałków [21]. Potwierdza to możliwość zastosowania nowej kompozycji w amunicji o obniżonej wrażliwości.

- **Badanie ciepła detonacji PRX-1M**

Pomiaru ciepła detonacji dokonano za pomocą kalorymetru KL-11 produkcji Precyzja Bydgoszcz. Dokładny opis metodyki badań przedstawiono w punkcie 1.6.2. Zdjęcia ładunku przygotowanego do testu, oraz wykorzystywanej bomby kalorymetrycznej przedstawiono na rys. 113, natomiast wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 66.



Rys. 113. Ładunek z zamocowanym pobudzaczem i zapalnikiem, oraz bomba kalorymetryczna do pomiarów ciepła wybuchu

Tabela 66. Wyniki pomiarów ciepła detonacji kompozycji PRX-1M

Nr próby	1	2	3
M ładunku[g]	19,9853	20,0169	20,0138
M pobudzacza [g]	5,0703	5,0526	5,0445
Q [cal]	30125	30643	30440
Q _v [J/g]	4423	4529	4489

Ciepło detonacji kompozycji PRX-1M wynosi 4480 ± 50 J/g. Eksperymentalna wartość ciepła detonacji TNT jest równa 4560 J/g, a ciepło detonacji flegmatyzowanego heksogenu wynosi 5450 J/g. Względnie mała wartość Q_v badanej kompozycji to wynik obecności w jej składzie PrNQ, która ma niekorzystny bilans tlenowy.

- **Modelowania komputerowe parametrów i porównanie wyników z eksperymentem**

Modelowania parametrów wybuchowych kompozycji PRX-1M (a także porównawczo PrNQ i TNT) dokonywano za pomocą kodu termochemicznego Cheetah [165], wykorzystując zestaw parametrów BKWS ($\alpha = 0,5$; $\beta = 0,298$; $\kappa = 13,1$; $\theta = 6620$). Rezultaty obliczeń zestawiono w tabeli 67.

Tabela 67. Wyniki obliczeń parametrów detonacyjnych kodem Cheetah

	2,4,6-TNT	PrNQ	PRX-1M
ρ [g/cm ³]	1,60	1,31	1,54
D [m/s]	6710	6520	7790
P _{CJ} [GPa]	17,91	12,61	22,10
T _{CJ} [K]	3686	2155	3232
Q _v [J/g]	4518,7	3243,0	4878,9

Obliczone parametry detonacyjne kompozycji PRX-1M mają wartości zbliżone do wyznaczonych na drodze eksperymentalnej, a zatem można ją uznać za idealny materiał wybuchowy. Obliczone ciśnienie detonacji jest mniejsze od wartości wyznaczonej eksperymentalnie o ok. 4%, natomiast prędkości detonacji różnią się między sobą zaledwie o ok. 2,5%. Jedynie obliczone ciepło detonacji jest o ok. 8% wyższe od wartości wyznaczonej kalorymetrycznie. Możliwe, iż średnica badanych ładunków (25 mm), jak również ich mała masa nie pozwalają na pełne ustabilizowanie się procesu detonacji, a co za tym idzie – w warunkach eksperymentu skład wytworzonych produktów wybuchu różni się od stanu idealnego przereagowania zakładanego w obliczeniach. Konstatacja ta wydaje się być zbieżna z pomiarami prędkości detonacji, gdzie po zwiększeniu średnicy ładunku z 25 do 40 mm stwierdzono niewielki wzrost wartości tego parametru.

V. Podsumowanie i wnioski

Celem niniejszej pracy było zsyntezowanie i zbadanie właściwości monoalkilowych pochodnych nitroguanidyny oraz zweryfikowanie możliwości ich zastosowania jako składników nowoczesnych topliwych kompozycji wybuchowych mogących zastąpić 2,4,6-trinitrotoluen lub kompozycje z jego udziałem.

W ramach przeglądu literaturowego scharakteryzowano stosowane w przemyśle metody elaboracji amunicji, wraz z wyszczególnieniem ich zalet i wad. Dokonano przeglądu historycznie i współcześnie stosowanych topliwych materiałów wybuchowych oraz kompozycji wybuchowych z ich udziałem. Przedstawiono także wymagania stawiane przed nową generacją topliwych materiałów wysokoenergetycznych oraz przeanalizowano przedstawione w literaturze przykłady perspektywicznych związków należących do tej grupy.

Dokonano także przeglądu literatury poświęconej właściwościom nitroguanidyny oraz reaktywności tego związku, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji prowadzących do uzyskania związków, które można zaklasyfikować jako materiały wysokoenergetyczne.

W ramach autorskich badań przeprowadzono analizę strategii syntetycznych pozwalających otrzymać związki z grupy alkilnitroguanidyn oraz zweryfikowano przedstawiane w literaturze informacje na temat warunków prowadzenia tych reakcji.

Opracowano metodę syntezy siedmiu alkilowych pochodnych nitroguanidyny (metylowej, etylowej, n-propylowej, izo-propylowej, allilowej, n-butyłowej i N,N-dimetylowej) w tzw. reakcji transaminacji aminami alifatycznymi zachodzącej w środowisku wodnym. Dokonano optymalizacji warunków prowadzenia reakcji w celu uzyskania możliwie najwyższej wydajności i czystości produktu. Dla wybranych związków zbadano także zmiany tych parametrów pod wpływem powiększania skali syntezy.

Zauważono, iż do otrzymania czystych pochodnych z prostym łańcuchem alkilowym (o długości $n = 2-4$) wystarcza zastosowanie niewielkiego nadmiaru molowego aminy i krótkiego czasu kondycjonowania w temperaturze 65 °C. Typowa wydajność syntezy tych pochodnych mieściła się w zakresie 60-70%.

W przypadku występowania w łańcuchu bocznym wiązania podwójnego lub rozgałęzienia, aby uzyskać czysty produkt konieczne jest zastosowanie większego nadmiaru aminy, dłuższego czasu kondycjonowania, lub podwyższonej temperatury. Prowadzi to jednak do zmniejszenia końcowej wydajności reakcji.

Stwierdzono także, iż metyloamina wykazuje w reakcji transaminacji drastycznie odmienną od pozostałych amin reaktywność. Związek ten udało się uzyskać (z wysoką wydajnością) jedynie prowadząc syntezę w temperaturze 25 °C przy długim czasie kondycjonowania. Co interesujące, w tych warunkach żadna z pozostałych badanych alkilnitroguanidyn nie powstaje.

W kolejnym etapie podjęto próby otrzymania alkilnitroguanidyn, w których łańcuch boczny został zmodyfikowany przez przyłączenie grup eksplozoforowych takich jak grupa azotanowa(V), azydkowa lub nitrowa. Modyfikacja ta miała na celu podwyższenie parametrów energetycznych wcześniej otrzymanych pochodnych poprzez poprawę bilansu tlenowego, zwiększenie gęstości lub entalpii tworzenia. Okazało się jednak, iż w przypadku zastosowania alkiloamin zawierających dodatkowe grupy funkcyjne, reakcja transaminacji nie pozwala na otrzymanie pożądaných produktów. Prawdopodobnie jest to rezultat zachodzenia

nieprzewidzianych reakcji ubocznych. Ostatecznie pięć prekursorów udało się uzyskać na drodze reakcji nitroguanylacji odpowiednich chloro- lub hydroksyalkiloamin za pomocą N-metylo-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny w środowisku wodnym.

Pochodne azydkowe otrzymano z korespondujących (chloroalkilo)nitroguanidyn poprzez ich ogrzewanie w środowisku wodnym z azydkiem sodu. Natomiast pochodne nitroksyalkilowe uzyskano w wyniku nitrowania korespondujących (hydroksyalkilo)nitroguanidyn mieszaniną 100% kwasu azotowego(V) i bezwodnika octowego. W przypadku (3-nitroksypropylo)nitroguanidyny, na skutek niemożności wyizolowania prekursora po reakcji z MNNQ, docelowy związek uzyskano przez nitrowanie azotanu(V) (3-hydroksypropylo)guanidyny. Związek ten przygotowano przez guanylację 3-hydroksypropyloaminy siarczanem(VI) S-metyloizotiomocznika i następczą wymianę anionu.

Natomiast próby otrzymania pochodnych nitroalkilowych z (chloro-) lub (bromoalkilo)nitroguanidyn w reakcjach Victora-Meyera lub Kornbluma zakończyły się niepowodzeniem. Zaobserwowano, iż wytypowane prekursory wykazują bardzo niską aktywność w powyższych reakcjach substytucji, niezależnie od modyfikacji warunków reakcji. Prawdopodobnie jest to konsekwencją ubocznych interakcji azotynów z fragmentem guanidynowym w cząsteczkach prekursora.

Znaczący wątek poboczny podczas realizacji pracy stanowiły badania nad (hydroksymetylo)nitroguanidyną (HMNQ). Związek ten nie topi się, jednakże ze względu na prostą i niskokosztową syntezę oraz możliwości dalszej funkcjonalizacji zdecydowano się dokonać optymalizacji metody jego syntezy, a także przeprowadzono próby wykorzystania go jako substratu w syntezie nowych pochodnych wysokoenergetycznych. Uzyskane wyniki wskazują, iż HMNQ wykazuje reaktywność przypominającą akceptory w reakcji addycji Michaela, pomimo braku występowania w jej łańcuchu bocznym charakterystycznego dla związków tej klasy wiązania podwójnego. Ponadto wykazano, iż zaprasowana HMNQ wykazuje zdolność do detonacji przy obciążeniu wybuchowym, choć ze względu na umiarkowaną trwałość tego związku jej zastosowanie jako samodzielnego materiału wybuchowego może być ograniczone.

Po otrzymaniu zarówno prostych jak i funkcjonalizowanych alkilopochodnych nitroguanidyny poddawano je licznym badaniom. Najpierw potwierdzano otrzymanie pożądaných związków oraz określano ich czystość. W tym celu stosowano szereg technik spektroskopowych oraz analizę elementarną. Uzyskane widma magnetycznego rezonansu jądrowego, widma absorpcji w podczerwieni oraz widma Ramanowskie mogą posłużyć do rozszerzenia baz danych spektralnych, gdyż informacje te nie były wcześniej dostępne w literaturze. Po potwierdzeniu czystości, dla każdego związku wyznaczano parametry kluczowe ze względów bezpieczeństwa: wrażliwość na bodźce mechaniczne (uderzenie, tarcie). W przypadku prostych pochodnych alkilowych, wszystkie związki cechują się brakiem wrażliwości na oba rodzaje bodźców i nie ulegają rozkładowi nawet przy zastosowaniu maksymalnych dla obu badań obciążeń (25 J / 360 N). Natomiast pochodne azydoalkilowe i nitroksyalkilowe są znacznie bardziej wrażliwe, przede wszystkim na bodziec tarciowy. W badaniu na aparacie tarciowym ulegają one bowiem rozkładowi w przedziale obciążeń podobnym do silnych kruszących materiałów wybuchowych takich jak RDX czy PETN (choć ich rozkład nie ma tak gwałtownego charakteru).

Za pomocą analizy termicznej badano także stabilność termiczną, oraz określano, czy uzyskane związki spełniają kryteria temperaturowe dla topliwych materiałów wysokoenergetycznych. W przypadku prostych alkilonitroguanidyn wszystkie otrzymane związki pod wpływem ogrzania tworzą stabilne fazy ciekłe, jednakże kryterium odpowiednio niskiej temperatury topnienia stawiane przed topliwymi materiałami wybuchowymi spełniają jedynie trzy pochodne: BuNQ ($T_t = 85,7$ °C), PrNQ ($T_t = 99,8$ °C) oraz AllNQ ($T_t = 108,4$ °C). Natomiast alkilopochodne funkcjonalizowane podstawnikami energetycznymi ulegają rozkładowi natychmiast po stopieniu (azydoalkilowe), lub topią się, lecz nie tworzą stabilnej fazy ciekłej (nitroksyalkilowe). W tym drugim przypadku zaobserwowano bowiem interesujące i rzadko spotykane zjawisko powtórnej krystalizacji stopionego związku pod wpływem wzrostu temperatury.

Następnie wyznaczano właściwości kluczowe z punktu widzenia potencjalnych parametrów energetycznych, takie jak gęstość kryształów oraz ciepło spalania, a także obliczono entalpie tworzenia związków. Wykorzystując te dane obliczono prędkość i ciśnienie detonacji metodą Kamleta. Alkilonitroguanidyny charakteryzują się niskimi gęstościami ($1,32-1,45$ g/cm³), co w konsekwencji sprawia, że obliczone wartości parametrów detonacyjnych są dość niskie. Natomiast pochodne funkcjonalizowane grupą azydkową lub azotanową(V) wykazują gęstości na poziomie $1,56-1,68$ g/cm³, a ze względu na lepszy bilans tlenowy lub wyższe entalpie tworzenia ich prognozowane parametry detonacyjne dorównują trotylowi lub go przewyższają.

Ostatni etap prowadzonych badań polegał na opracowaniu i zbadaniu właściwości eksperymentalnej topliwej kompozycji wybuchowej zawierającej najbardziej perspektywiczną spośród uzyskanych we wcześniejszych etapach alkilowych pochodnych nitroguanidyny. Ze względu na konieczność osiągnięcia kompromisu pomiędzy odpowiednio niską temperaturą topnienia a zachowaniem jak najlepszego bilansu tlenowego wybrano pochodną n-propylową. Prace rozpoczęto od przekrojowego sprawdzenia kompatybilności tego związku z typowo stosowanymi w kompozycjach kruszącymi materiałami wybuchowymi. Stwierdzono, iż PrNQ jest zgodna kontaktowo z RDX, HMX, FOX-7, TNT, TKX-50 i chloranem (VII) amonu, warunkowo kompatybilna z NTO i niekompatybilna z HNIW oraz DAAF. Wykonano także badanie rozpuszczalności wybranych MWK w stopionej PrNQ, które ujawniło, iż związek ten wykazuje zdolność do rozpuszczania w temperaturze 120 °C znacznych ilości RDX (ok. $17,3\%$). Z tego powodu, jak również ze względu na szeroką komercyjną dostępność frakcji o zróżnicowanych gradacjach i relatywnie niski koszt zdecydowano się zastosować ten związek jako stały składnik kompozycji.

Opracowanie kompozycji rozpoczęto od wytypowania bazowego składu, oznaczanego PRX-0: 30% PrNQ, 70% bimodalnego RDX. Wykonano eksperymentalne ładunki z tej kompozycji, jednak stwierdzono, iż konieczna jest zmiana jej składu w celu poprawy lejności i zmniejszenia kruchości. W tym celu kosztem zmniejszenia zawartości RDX wprowadzono domieszkę wosku Carnauba, który był emulgowany w PrNQ za pomocą lecytyny. Zmieniono także rodzaj stosowanej drobnokrystalicznej frakcji RDX, w wyniku czego wrażliwość na uderzenie kompozycji (oznaczonej PRX-1M) uległa zmniejszeniu do 23 J. Dla wszystkich wariantów kompozycji wyznaczono także gęstość za pomocą piknometru, oraz wykonano badanie stabilności termicznej dwoma metodami.

Po zoptymalizowaniu składu kompozycji, przystąpiono do odlewania jej ładunków przeznaczonych do badań właściwości wybuchowych. Aby ograniczyć możliwość wystąpienia defektów wewnątrz ładunków (szczególnie o mniejszej średnicy), zastosowano technikę chłodzenia strefowego form odlewniczych. Uzyskane ładunki cechowały się gładką powierzchnią, brakiem defektów wewnętrznych i średnią gęstością $1,524 \text{ g/cm}^3$ (98,9% wartości wyznaczonej piknometrycznie).

Badania strzałowe kompozycji PRX-1M rozpoczęto od testów jej zdolności do detonacji. Stwierdzono, iż do pewnego pobudzenia ładunków odlewanych konieczne jest zastosowanie niewielkiego pobudzacza heksogenowego, natomiast ładunki zaprasowane z granulatu kompozycji detonują również od samego zapalnika. Jest to zachowanie bardzo podobne do trotylu.

Następnie zrealizowano pomiary podstawowych parametrów wybuchowych. Prędkość detonacji zmierzono metodą czujników zwarciovych w ładunkach o średnicy 25 mm, uzyskując wartość 7590 m/s, co jest wartością o 10% wyższą od TNT. Z kolei w dodatkowym teście przeprowadzonym dla ładunku o średnicy 40 mm uzyskano wartość 7670 m/s, co stanowi ok. 4% wzrost. Natomiast ciśnienie detonacji wyznaczone metodą wgłębienia w płycie stalowej wynosi 23,0 GPa, a więc jest o ok. 20% większe, niż w przypadku TNT.

Aby zbadać zachowanie kompozycji PRX-1M podczas zapłonu w zamkniętej objętości przeprowadzono test przejścia palenia w detonację. Rezultat testu zaklasyfikowano jako reakcję typu 1, a więc rozerwanie rury na skutek wzrostu ciśnienia, bez jej jakiegokolwiek fragmentacji. Jest to odpowiedź mniej gwałtowna niż w przypadku lanego trotylu, który w analogicznej próbie ulega deflagracji (reakcja typu 2), prowadząc do rozerwania rury na kilka kawałków. Tym samym kompozycja PRX-1M wykazuje predyspozycje do zastosowania jako materiał wybuchowy o obniżonej wrażliwości.

Za pomocą kalorymetru wyznaczono także ciepło wybuchu dla ładunków kompozycji PRX-1M o średnicy 25 mm i masie ok. 20 g. Uzyskano wartość 4480 J/g

Finalnie dokonano także obliczeń parametrów kompozycji PRX-1M za pomocą kodu termochemicznego Cheetah, i porównano rezultaty z wynikami eksperymentów. Uzyskano dobrą zbieżność w zakresie ciśnienia i prędkości detonacji, natomiast obliczone ciepło wybuchu było o ok. 8% wyższe od zmierzonego kalorymetrycznie.

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Alkilonitroguanidyny podstawione krótkimi łańcuchami alkilowymi można otrzymać w reakcji nitroguanidyny z korespondującymi alkiloaminami zachodzącej w środowisku wodnym. Synteza tą metodą pozwala szybko otrzymać pozwalając otrzymać czysty produkt z wydajnością przekraczającą 70%. Reakcja ta spełnia kryteria „zielonej chemii”, ponieważ nie wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych lub katalizatorów oraz nie generuje uciążliwych środowiskowo odpadów.
2. Spośród zbadanych alkilopochodnych, trzy związki spełniają kryteria temperaturowe dla topliwych składników kompozycji wybuchowych. Są to pochodne n-butylowa, n-propylowa oraz allilowa. Pochodna n-butylowa ma najniższą temperaturę topnienia, lecz jednocześnie ma najmniej korzystny bilans tlenowy. Z kolei pochodna allilowa wykazuje wyższą od pozostałych gęstość, lecz jej temperatura topnienia przekracza 100 °C. Wszystkie trzy związki cechują się ekstremalnie niską wrażliwością na działanie bodźców mechanicznych.
3. Możliwe jest otrzymanie alkilowych pochodnych nitroguanidyny zawierających w łańcuchu bocznym dodatkowe grupy eksplozoforowe. Jednakże synteza tych związków nie jest możliwa na drodze transaminacji ze względu na występowanie reakcji ubocznych. Po zmianie strategii syntezy udało się otrzymać 6 związków tego typu, funkcjonalizowanych grupami azydkowymi lub azotanowymi(V). Natomiast niepowodzeniem zakończyły się próby uzyskania pochodnych nitroalkilowych.
4. Funkcjonalizacja alkilonitroguanidyn przez przyłączenie do łańcuchów alkilowych grup eksplozoforowych prowadzi do zauważalnej poprawy gęstości i prognozowanych parametrów wybuchowych związków, lecz jednocześnie znacząco podnosi wrażliwość na bodźce mechaniczne, a także prowadzi do zaniku topnienia z utworzeniem stabilnej fazy ciekłej. Z tego powodu otrzymane pochodne nie mogą być zastosowane jako składniki topliwych kompozycji wybuchowych.
5. n-propylonitroguanidyna jest kompatybilna z szeregiem stosowanych w przemyśle silnych kruszących materiałów wybuchowych, a także wykazuje relatywnie wysoką zdolność do ich rozpuszczania w stanie stopionym.
6. Wykorzystując PrNQ opracowano bazową kompozycję odlewaną z heksogenem jako składnikiem stałym. Dokonano także modyfikacji bazowego składu za pomocą dodatku wosku w celu poprawy jej właściwości reologicznych oraz zmniejszenia kruchości. Opracowano także technologię odlewania jej ładunków o masie do kilkuset gramów.
7. Opracowana eksperymentalna kompozycja (oznaczana akronimem PRX-1M) cechuje się dobrą stabilnością termiczną, małą lotnością składników w stanie stopionym i niską wrażliwością na działanie bodźców mechanicznych oraz daje łagodną reakcję w odpowiedzi na pobudzenie cieplne w zamkniętej objętości. Kompozycja PRX-1M wykazuje cechy predestynujące ją do zastosowania jako małowrażliwy materiał wybuchowy.
8. Zarówno ciśnienie jak i prędkość detonacji kompozycji PRX-1M są nieco wyższe od czystego trotylu, choć nie dorównują Kompozycji B. Opracowana kompozycja po odlaniu wykazuje zdolność do detonacji w ładunkach o średnicy 25 mm, choć do jej zainicjowania konieczne jest stosowanie pobudzacza wybuchowego. Wrażliwość na

pobudzenie wzrasta dla ładunków prasowanych z granulatu – do zainicjowania ich detonacji wystarczająca jest standardowa spłonka detonująca.

9. Kompozycja PRX-1M ze względu na parametry podobne do TNT stanowi potencjalnie łatwy do wprowadzenia zamiennik tego materiału, który pozwoliłby na obniżenie wrażliwości amunicji nią elaborowanej bez konieczności przeprojektowania jej budowy. Dodatkową korzyścią byłoby wyeliminowanie ekspozycji pracowników na szkodliwe opary trotylu (lub innych jego zamienników, takich jak DNAN) oraz zmniejszenie szkodliwego oddziaływania na środowisko wywieranego przez produkcję tego związku.

Cele pracy zostały osiągnięte. Zsyntezowano i przebadano szeroką grupę alkilowych pochodnych nitroguanidyny i na podstawie powyższych rezultatów wytypowano pochodną n-propylową jako najbardziej perspektywiczny składnik topliwych kompozycji wybuchowych. Wykorzystując ten związek opracowano eksperymentalną kompozycję wybuchową, której parametry detonacyjne są wyższe niż w przypadku trotylu (prędkość detonacji o ok. 10%, a ciśnienie o ok. 20%), przejawiając przy tym mniejszą wrażliwość na bodźce mechaniczne oraz pobudzenie cieplne. Jednocześnie kompozycja PRX-1M nie zawiera nitrozwiązków o wysokiej prężności par, które stanowią potencjalny czynnik szkodliwy dla personelu fabryk amunicyjnych.

Potencjalne dalsze kierunki badań mogłyby dotyczyć poszukiwań układów eutektycznych alkilonitroguanidyn lub dodatków stopowych, które pozwoliłyby na obniżenie temperatury topnienia tych związków do poziomu 80-85 °C. Pozwoliłoby to obniżyć koszty ich przemysłowego wytwarzania (brak konieczności ogrzewania instalacją parową), umożliwiłoby też zastosowanie pochodnej allilowej, która cechuje się nieco wyższą gęstością od PrNQ.

Wartościowe mogłoby być także rozszerzenie badań kompozycji PRX-1M do pełnego zakresu normy STANAG 4439 (m. in. wykonanie badań reakcji na przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym czy też pociskiem karabinowym).

VI. Literatura

- [1] S. Cudziło, W. A. Trzeciński – Topliwe kruszące materiały wybuchowe; Biuletyn WAT 2014, vol. LXIII, nr 4, 43-55
- [2] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. A. Trzeciński - Wojskowe materiały wybuchowe; Wyd. Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000
- [3] P. Richter-Torres, A. Dorsey, C. S. Hodes - Toxicological Profile for 2,4,6-Trinitrotoluene; U.S. Department of Health and Human Services, 1995
- [4] M. Budnikow, N. Lewkowicz, I. Bystrow, W. Sirotinski, B. Szechtier – Materiały Wybuchowe i Elaboracja; Wyd. MON, Warszawa 1957
- [5] B. Zygmunt, A. Maranda, J. Nowaczewski, M. Syczewski, J. Statuch – Chemia stosowana. Materiały wybuchowe – teoria, technologia, zastosowanie; Skrypt WAT, Warszawa 1985
- [6] Sz. Boroński, M. Szala, W. A. Trzeciński – Energetic Azoxy Compounds as Crystallization Modifiers in Melt-Cast Explosives; New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice 2022
- [7] M. Szala – Polymer-bonded Secondary Explosives; High Energy Materials 2021, 13, 5-16
- [8] B. Nouguez, B. Mahe, P. O. Vignaud – Cast PBX related technologies for IM shells and warheads; Science and Technology of Energetic Materials 2009, vol. 70, No. 6, 135-139
- [9] P. W. Atkins – Chemia Fizyczna; Wyd. PWN 2012; ISBN 978-83-01-13502-7
- [10] M. E. Glicksman – Principles of Solidification. An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts; Wyd. Springer 2011; ISBN 978-1-4419-7343-6
- [11] G. I. Brown – Historia materiałów wybuchowych. Od czarnego prochu do bomby termojądrowej. Wyd. Książka i Wiedza, Warszawa 2001; ISBN 83-05-13155-6
- [12] S. M. Kaye - Encyclopedia of Explosives and Related Items vol.8; U.S. Army Research and Development Command TACOM, ARDEC, New Jersey, USA, 1978
- [13] T. Urbański – Chemia i Technologia Materiałów Wybuchowych. Tom I; Wyd. MON, Warszawa 1954
- [14] W. P. Cetner – Chemia i Technologia Materiałów Wybuchowych. Preparatyka Materiałów Wybuchowych i Produktów Pośrednich; Skrypt WAT, Warszawa 1986
- [15] T. Urbański – Chemia i Technologia Materiałów Wybuchowych. Tom III; Wyd. MON, Warszawa 1955
- [16] M. Korzun – 1000 Słów o materiałach wybuchowych i wybuchu; Wyd. MON, 1986; ISBN: 83-11-07044-X
- [17] R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg – Explosives (6th ed.); Wyd. Wiley-VCH, Weinheim 2007; ISBN: 978-3-527-31656-4
- [18] B. T. Fedoroff, E. F. Reese, O. E. Sheffield, G. D. Clift - Encyclopedia of Explosives and Related Items vol.1; U.S. Army Research and Development Command TACOM, ARDEC, New Jersey, USA, 1960
- [19] S. M. Kaye - Encyclopedia of Explosives and Related Items vol.9; U.S. Army Research and Development Command TACOM, ARDEC, New Jersey, USA, 1980
- [20] <https://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/explosives-compositions.htm> [Dostęp 15.01.2024]
- [21] J. Lasota – Otrzymywanie i badanie właściwości odlewanych kompozycji wybuchowych zawierających sferoidalny 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on; Rozprawa doktorska, Warszawa 2016
- [22] C. Coulouarn, A. Weckerle, R. Aumasson – A step further for the XF® explosive family dedicated to Insensitive Munitions; Insensitive Munitions & Energetic Materials (IMEM) Technology Symposium, Monachium, 2010

- [23] C. Coulouarn, R. Aumasson, P. Lamy-Bracq, S. Cotet, S. Bulot – The melt-cast XF®11585: a low vulnerability composition ammunition application from 60 to 155 mm; Insensitive Munitions & Energetic Materials (IMEM) Technology Symposium, Las Vegas, 2012
- [24] John D. Corley, Gary H. Parsons, Alan C. Stewart, Fuzed Insensitive General Purpose Bomb Containing AFX-645; Final Report ADA294414; Wright Lab, Eglin AFB Armament Directorate, 1995
- [25] https://dezamet.com.pl/files/files/120_mm_odlamkowa.pdf [Dostęp 15.01.2024]
- [26] V. S. Mishra, S. R. Vadali, A. L. Bhagat, R. K. Garg, V. M. Kugaonkar, S. Raman, R. K. Sinha, S. Asthana – Studies on NTO-, FOX-7- and DNAN-based Melt Cast Formulations; Central European Journal of Energetic Materials 2017, 14(2): 403-417
- [27] V. Fung, B. Schreiber, C. Patel, P. Samuels, P. Vinh, X-L Zhao – Process Improvement and Optimization of Insensitive Explosive IMX-101; Insensitive Munitions & Energetic Materials (IMEM) Technology Symposium, Las Vegas, 2012
- [28] K. Dontsova, S. Taylor, R. Pesce-Rodriguez, M. Brusseau, J. Arthur, N. Mark, M. Walsh, J. Lever, J. Šimůnek – Dissolution of NTO, DNAN, and Insensitive Munitions Formulations and Their Fates in Soils; Technical Report ERDC/CRREL TR-14-23, 2014
- [29] P. Leonard, E. Francois - Replacement melt-castable formulations for Composition B; Final report for SERDP WP-2209; 2017
- [30] US Patent 6,641,683
- [31] M. W. Smith, M. D. Cliff – NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review; Technical Report DSTO -TR-0796, Australia 1999
- [32] P. Ravi, D. M. Badgujar, G. M. Gore, S. P. Tewari, A. K. Sikder – Review on Melt Cast Explosives; Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2011, vol. 36(5), 393-403
- [33] Q. Ma, Z. Zhang, W. Yang, W. Li, J. Ju, G. Fan – Strategies for constructing melt-castable energetic materials: A critical review; Energetic Materials Frontiers 2021, vol. 2(1), 69-85
- [34] J-H. Wang, C. Shen, Y-C. Liu, J. Luo, Y. Duan – Effects of hydrogen bond on the melting point of azole explosives; Journal of Molecular Structure 2018, vol. 1163, 54-60
- [35] T. G. Archibald, R. Gilardi, K. Baum, C. George – Synthesis and X-ray Crystal Structure of 1,3,3-Trinitroazetidine; Journal of Organic Chemistry 1990, 55, 2920-2924
- [36] 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ). Part I. Syntheses and properties; Z. Jalový, S. Zeman, M. Sućeska, P. Vávra, K. Dudek, M. Rajić; Journal of Energetic Materials 2006, vol. 19, 219-239
- [37] M. D. Coburn, M. A. Hiskey, T. G. Archibald – Scale-Up and Waste Minimization of The Los Alamos Process for 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ); Waste Management 1997, Vol. 17, 143-146
- [38] US Patent 6,562,159 B2
- [39] J.W. A. M. Janssen, H. J. Koeners, C. G. Kruse, C. L. Habraken, Pyrazoles. XII. Preparation of 3(5)-Nitropyrazoles by Thermal Rearrangement of N-Nitropyrazoles; Journal of Organic Chemistry 1973, 38, 1777–1782
- [40] J.W. A. M. Janssen, C. L. Habraken, Pyrazoles. VIII. Rearrangement of N-Nitropyrazoles. Formation of 3-Nitropyrazoles; Journal of Organic Chemistry 1971, 36, 3081–3084.
- [41] J.W. A. M. Janssen, C. L. Habraken, R. Louw, On the Mechanism of the Thermal N-Nitropyrazole Rearrangement. Evidence for a [1,5] Sigmatropic Nitro Migration; Journal of Organic Chemistry 1976, 41, 1758–1762.
- [42] J. R. Cho, K. J. Kim, S. G. Cho, J. K. Kim - Synthesis and Characterization of 1-Methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI); Journal of Heterocyclic Chemistry 2001, vol. 38, 141-147
- [43] US Patent 7,304,164 B1
- [44] A. R. Katritzky, E. F.V. Scriven, S. Majumder, R. G. Akhmedova, N. G. Akhmedov, A. V. Vakulenko – Direct nitration of five membered heterocycles; Archive for Organic Chemistry 2005 (3), 179-191

- [45] M. F. Bölter, A. Harter, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer – Isomers of Dinitropyrazoles: Synthesis, Comparison and Tuning of their Physicochemical Properties; *ChemPlusChem* 2018, vol. 83(8), 804-811
- [46] G. Hervé, C. Roussel, H. Graindorge - Selective Preparation of 3,4,5-Trinitro-1H-Pyrazole: A Stable All-Carbon-Nitrated Arene; *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 49(18) 3177-3181
- [47] R. Surapaneni - Insensitive High Energy Materials; 7th High Energy Materials Conference and Exhibit (HEMCE-2007), December 7–9, 2009, Pune.
- [48] V. Thaltiri, K. Chavva, B. S. Kumar, P. K. Panda – Efficient synthesis of N-methyltetranitropyrrole: A stable, insensitive and high energy melt-castable material; *New Journal of Chemistry*, 2019, 43, 12318-12324
- [49] T. M. Klapötke, C. M. Sabaté, J. Stierstorfer – Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution; *New Journal of Chemistry*, 2019, 33, 136-147
- [50] Q. Xue, F. Bi, L. Zhai, T. Guo, J. Zhang, S. Zhang, B. Wang, J. Zhang – Synthesis, Characterization and Performance of Promising Energetic Materials Based on 1,3-Oxazinane; *ChemPlusChem* 2019, vol 84(7), 913-918
- [51] M. D. Coburn – Picrylamino-substituted Heterocycles. II. Furazans; *Journal of Heterocyclic Chemistry* vol. 5(1), 83-87
- [52] A. B. Sheremetev, E. V. Mantseva – One-pot synthesis of 4,4'-diamino-3,3'-bifurazan; *Mendeleev Communications*, 1996, vol. 6(6), 246-247
- [53] R. Tsyshevsky, P. Pagoria, M. Zhang, A. Racoveanu, D. A. Parrish, A. S. Smirnov, M. M. Kuklja – Comprehensive End-to-End Design of Novel High Energy Density Materials: I. Syntheses and Characterization of Oxadiazole Based Heterocycles; *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121, 23853-23864
- [54] P. F. Pagoria, M-X. Zhang, N. B. Zuckerman, A. J. DeHope, D. A. Parrish – Synthesis and characterization of multicyclic oxadiazoles and 1-hydroxytetrazoles as energetic materials; *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53(6/7), 760-778
- [55] A. DeHope, M. X. Zhang, K. T. Lorenz, E. Lee, D. Parish, P. F. Pagoria – Synthesis and Small-scale Performance Characterization of New Insensitive Energetic Compounds; *New Insensitive Energetic Compounds*, Rzym 2015 (artykuł pokonferencyjny)
- [56] E. C. Johnson, E. J. Bukowski, J. J. Sabatini, R. C. Sausa, E. F. C. Byrd, M. A. Garner, D. E. Chavez – Bis(1,2,4-oxadiazolyl) Furoxan: A Promising Melt-Castable Eutectic Material of Low Sensitivity; *ChemPlusChem*, 2019, vol. 84(4), 319-322
- [57] G. Wang, F-X. Chen, T. Lu, G. Fan, C. Li, H. Yin - The Chemistry and Properties of Energetic Materials Bearing [1,2,4]Triazololo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine Fused Rings; *Chemistry – An Asian Journal*, 2018, vol. 13(23), 3718-3722
- [58] Y. Zhou, K. Xu, B. Wang, H. Zhang, Q. Qiu, F-Q. Zhao - Synthesis, Structure and Thermal Properties of Bifurazano[3,4-b:3',4'-f]furoxano[3'',4''-d]oxacycloheptatriene (BFFO); *Bulletin of Korean Chemical Society*, 2012, vol. 33(10), 3317-3320
- [59] Y. Tang, C. He, H. Gao, J. M. Shreeve – Energized nitro-substituted azoles through ether bridges; *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 15576-15582
- [60] T. L. Davis, S. B. Luce – Alkyl-Nitroguanidines; *Journal of the American Chemical Society*, 1927, 49(9), 2303-2305
- [61] M. Szala, K. Skrobisz, T. Gołofit – Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych 1-propylo-2-nitroguanidyny; *Biuletyn WAT*, 2022, vol. LXXI, nr. 1, 35-43
- [62] S. A. Headrick, K. Y. Spangler, M. Sherril, E. Bukowski – Synthesis of Propyl Nitroguanidine (PrNQ); *Insensitive Munitions & Energetic Materials (IMEM) Technology Symposium*, Rzym, 2015
- [63] L. A. Wingard, P. E. Guzmán, E. C. Johnson, J. J. Sabatini, G. W. Drake, E. F. C. Byrd - Synthesis of bis-Isoxazole-bis-Methylene Dinitrate: A Potential Nitrate Plasticizer and Melt-Castable Energetic Material; *ChemPlusChem*, 2017, vol. 82(2), 195-198

- [64] L. A. Wingard, R. C. Sausa, P. E. Guzmán, R. Pesce-Rodriguez, J. Sabatini, G. W. Drake - Synthesis of bis-Isoxazole-bis-Ethylene Dinitrate and bis-Isoxazole-tetra-Ethylene Tetranitrate: Potential Energetic Plasticizers; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(5), 617-622
- [65] E. C. Johnson, J. J. Sabatini, D. E. Chavez, R. C. Sausa, E. F. C. Byrd, L. A. Wingard, P. E. Guzmán - Bis(1,2,4-oxadiazole)bis(methylene) Dinitrate: A High-Energy Melt-Castable Explosive and Energetic Propellant Plasticizing Ingredient; *Organic Process Research and Development*, 2018, 22(6), 736-740
- [66] X. Yang, J. Zhou, X. Xing, Y. Huang, Z. Yan, Q. Xue, X. Wang, B. Wang - A promising TNT alternative 3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylbis(methylene)dinitrate (BOM): thermal behaviors and eutectic characteristics; *RSC Advances*, 2020, 10, 26425-26432
- [67] Y. Tang, J. M. Shreeve - Nitroxy/Azido-Functionalized Triazoles as Potential Energetic Plasticizers; *Chemistry A European Journal*, 2015, vol. 21(19), 7285-7291
- [68] T. M. Klapötke, A. Penger, C. Pflüger, J. Stierstorfer - Melt-cast materials: combining the advantages of highly nitrated azoles and open-chain nitramines; *New Journal of Chemistry*, 2016, 40, 6059-6069
- [69] Q. Ma, H. Gu, J. Huang, D. Liu, J. Li, G. Fan - Synthesis and Characterization of New Melt-cast Energetic Salts: Dipotassium and Diaminoguanidinium N,N'-Dinitro-N,N'-Bis(3-dinitromethyl-furazanate-4-yl) methylenediamine; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, vol. 43(1), 90-95
- [70] T. Altenburg, T. M. Klapötke, A. Penger - Primary Nitramines Related to Nitroglycerine: 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropane and 1,2,3-Trinitraminopropane; *Central European Journal of Energetic Materials*, 2009, 6(3-4), 255-275
- [71] L. M. Barton, J. T. Edwards, E. C. Johnson, E. J. Bukowski, R. C. Sausa, E. F. C. Byrd, J. A. Orlicki, J. J. Sabatini, P. S. Baran - Impact of Stereo- and Regiochemistry on Energetic Materials; *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141, 12531-12535
- [72] J. Zhang, Y. Liu, J. Zhou, F. Bi, B. Wang - Effect of Fluoro Substituents on Polynitroarylenes: Design, Synthesis and Theoretical Studies of Fluorinated Nitrotoluenes; *ChemPlusChem*, 2019, vol. 84(1), 92-97
- [73] Y. Li, P. Chen, Y. Liu, P. Yin, C. He, S. Pang - Synthesis and Characterization of Fluorodinitrobenzenes with Tunable Melting Point: Potential Low Sensitive Energetic Plasticizer and Meltcast Carrier; *Chinese Journal of Chemistry*, 2020, vol. 38(12), 1619-1624
- [74] S. Jing, Z. Jiang, Q. Jiao, Z. Li, Y. Liu, L. Yang - 3,5-difluoro-2,4,6-trinitroanisole: promising melt-cast insensitive explosives instead of TNT; *Journal of Energetic Materials*, 2022, vol. 40(2), 206-217
- [75] A. A. Gidaspov, V. V. Bakharev, K. Yu. Suponitsky, V. G. Nikitin, A. B. Sheremetev - High-density insensitive energetic materials: 2,4,6- tris(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)-1,3,5-triazine; *RSC Advances*, 2016, 6, 104325-104329
- [76] Q. Ma, Z. Lu, L. Liao, J. Huang, D. Liu, J. Li, G. Fan - 5,6-Di(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)furazano[3,4-b] pyrazine: a high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties; *RSC Advances*, 2017, 7, 38844-38852
- [77] J. Ma, H. Yang, G. Cheng - Study on the synthesis of 2-fluoro-2,2-dinitroethyl esters as a potential melt cast matrix in explosive charges; *New Journal of Chemistry*, 2017, 41, 12700-12706
- [78] D. E. Chavez, D. A. Parrish, L. Mitchell - Energetic Trinitro- and Fluorodinitroethyl Ethers of 1,2,4,5-Tetrazines; *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55(30), 8666-8669
- [79] US Patent 5,949,016
- [80] J. P. Agrawal, R. D. Hodgson - *Organic Chemistry of Explosives*; Wyd. Wiley, 2007r.
- [81] P. W. Leonard, D. E. Chavez, P. R. Bowden, E. G. Francois - Nitrate Salt Based Melt Cast Materials; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, Vol. 43(1), 11-14
- [82] N. Wingborg, N. V. Latypov - Triaminoguanidine Dinitramide, TAGDN: Synthesis and Characterization; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, vol. 28(6), 314-318
- [83] E-C. Koch - Insensitive High Explosives: III. Nitroguanidine - Synthesis - Structure - Spectroscopy - Sensitiveness; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2019, 44, 1-27

- [84] T. L. Davis – The Chemistry of Powder and Explosives; wyd. Angriff Press, 1972
- [85] E-C. Koch - Insensitive High Explosives: IV. Nitroguanidine – Initiation & detonation; Defence Technology 2019, 15 (4), 467-487
- [86] A. A. Amos, P. D. Cooper, E. Nishizawa, G. F. Wright – The Acidity of Nitroguanidine and its Homologues; Canadian Journal of Chemistry, 1961, vol. 39, 1787-1796
- [87] M. F. Gogulya, M. N. Makhov, A. Yu. Dolgoborodov, M. A. Brazhnikov, V. I. Arkhipov, V. G. Shchetinin – Mechanical Sensitivity and Detonation parameters of Aluminized Explosives; Combustion, Explosion and Shock Waves 2004, vol. 40 (4), 445-457
- [88] B. T. Fedoroff, H. A. Aaronson, G. D. Clift, E. F. Reese – Dictionary of Explosives, Ammunition and Weapons (German Section); Picatinny Arsenal Technical Report no. 2510, 1958
- [89] J. N. Pring – Flashless Propellants; raport techniczny UK Ministry of Supply (ADA493390), 1948
- [90] D. Powała, A. Orzechowski, A. Maranda, J. Nowaczewski – Spherical Nitroguanidine as Component of High Explosives; VII. Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, 2004, 606-613
- [91] J. Akhavan – The Chemistry of Explosives (2nd Edition); RSC Paperbacks 2004; ISBN 0-85404-640-2
- [92] T. M Klapötke., P.C. Schmid, S. Schnell , J. Stierstorfer - Thermal Stabilization of Energetic Materials by the Aromatic Nitrogen-rich 4,4',5,5'-Tetraamino-3,3'-Bi-1,2,4-Triazolium Cation; Journal of Materials Chemistry A 2015, 3, 2658-2668.
- [93] J. T. Wu, J. G. Zhang, T. L. Zhang, L. Yang - Energetic Nitrogen-rich Salts; Central European Journal of Energetic Materials 2015, 12(3), 417-437.
- [94] W. Liu, W. L. Liu, S. P. Pang - Structures and Properties of Energetic Cations in Energetic Salts; RSC Advances, 2017, 7, 3617-3627.
- [95] H. Gao, J. M. Shreeve - Azole-Based Energetic Salts; Chemical Reviews 2011, 111, 11, 6513-7594.
- [96] A. Hammerl, M. A. Hiskey, G. Holl, T. M. Klapötke, K. Polborn, J. Stierstorfer, J. J. Weigand - Azidoformamidinium and Guanidinium 5,5'-Azotetrazolate Salts; Chemistry of Materials 2005, 17, 14, 3784-3793.
- [97] P. He, J. G. Zhang, X. Yin, J. T. Wu, L. Wu, Z. N. Zhou, T. L. Zhang - Energetic Salts Based on Tetrazole N-Oxide; Chemistry: A European Journal 2016, 22, 7670-7685.
- [98] P. He, L. Wu, J. Wu, Q. Wang, Z. Li, M. Gozin, J. Zhang - Green Energetic Nitrogen-Rich Salts of 1,1'-Dinitramino-5,5'-bistetrazolate; Chemistry: A European Journal 2017, 23, 11159-11168.
- [99] Y. T. Gao, L. M. Zhao, F. Q. Pang, X. J. Qi, J. L. Huang - Synthesis and Properties of Energetic Salts Based on 3-Nitro-5-nitroimino-1,2,4-oxadiazole; Chinese Chemical Letters 2016, 27(3), 433-436.
- [100] L. Linang, D. Cao, J. Song, H. Huang, K. Wang, Ch. Bian, X. Dong, Z. Zhou - Synthesis and Characteristics of Novel Energetic Salts Based on bis(N-dinitroethyl)aminofurazan; Journal of Materials Chemistry A 2013, 1, 8857-8865.
- [101] T. L. Davis, A. J. J. Abrams - Studies in the Urea Series. Transformations of Nitroguanidine; Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1926, 61(9), 437-457.
- [102] F. Chen, S. Song, Y. Wang, Y. Liu, Q. Zhang - Effects of alkyl chains on the physicochemical properties of nitroguanidine derivatives; Energetic Materials Frontiers 2020, 1, 157-164
- [103] R.A. Pesce-Rodriguez, C. Munson, L. Giri, L. B. Blaudeau - Experimental Determination of Physical Properties of 1-Propyl-2-Nitroguanidine (PrNQ), Raport ARL-TN-0927, 2018
- [104] K. Y. Spangler, B. D. Roos - Meltable Nitroguanidine: Development of DGX-Al Formulations; IM and EM Technology Symposium; San Diego, CA, USA, Październik 7-10, 2013, 16243
- [105] L. R. Simpson, M. F. Foltz – LLNL Small-Scale Drop-Hammer Impact Sensitivity Test; Raport URCL-ID-119665, Livermore, CA, USA, 1995
- [106] Y. Yongzhong, S. Zhuang, D. Baoru, C. Fubo - Synthesis of Polynitrocompounds from Nitroguanidine; Propellants, Explosives Pyrotechnics 1989, 14, 150-152

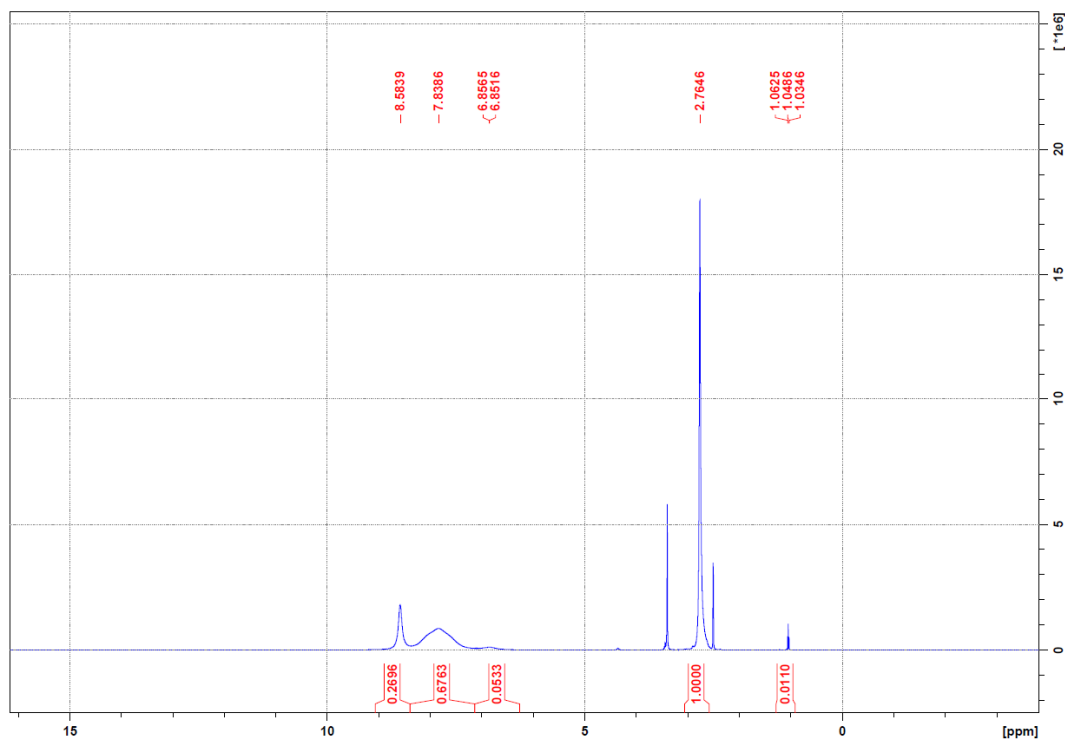
- [107] E. L. Metelkina - 2-Nitroguanidine Derivatives: X. Synthesis and Nitration of 4-Nitriminotetrahydro-1,3,5-oxadiazine and 2-Nitriminohexahydro-1,3,5-triazine and Their Substituted Derivatives; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2007, 43, 1437-1440
- [108] H. A. Hageman - 1-Nitro-3-(2,2,2-trinitroethyl)guanidine and method of preparation; US Patent 3035094, United States Rubber Company, Engelwood, NJ, USA, 1962
- [109] G. Yao, Q. Xu, D. Wan, Y. Yu - The Synthesis and Reactions of N-(2',2'-Dinitroethyl)-Nitroguanidine; *Science and Technology of Energetic Materials* 1982, 43(1), 2-8.
- [110] I. J. Dagley, M. Kony, G. Walker - Properties and impact sensitiveness of cyclic nitramine explosives containing nitroguanidine groups; *Journal of Energetic Materials* 1995, 13, 35-56
- [111] D. S. Huang, R. R. Rindone - High-energy Insensitive Cyclic Nitramines; US Patent 4983734, Aerojet General Corporation, Folsom, CA, 1991
- [112] E. Colclough - Synthesis and Characterization of NNHT (2-Nitrimino-5-nitro-hexahydro-1,3,5-triazine); *Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium*; Tucson, AZ, 11-14 Maj, 2009
- [113] C.G. Miller - Synthesis of 2-Nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine; US Patent 20100326575A, Rochester, MI, USA, 2010
- [114] M. D. Cliff - Chloride-Assisted Nitrolysis of Cyclic Tertiary Amines; *Heterocycles* 1998, 48, 657-669
- [115] M. Kony, I.J. Dagley - Synthesis of Octahydro-2,5-bis(nitroimino)imidazo-[4,5-d]imidazole; *Heterocycles* 1994, 38, 595-600
- [116] R. Wang, Y. Guo, R. Sa, J. M. Shreeve - Nitroguanidine-Fused Bicyclic Guanidinium Salts: A Family of High-Density Energetic Materials; *Chemistry: A European Journal* 2010, 16, 8522-8529.
- [117] X. Jin, M. Xiao, Ch. Wang, Ch. Zhang, J. Zhou, B. Hu - Synthesis and Properties of Energetic Materials Based on 1,3-Diazocyclopentane; *European Journal of Organic Chemistry* 2019, 988-994
- [118] X. Jin, B. Hu - Crystal Structure and Properties of 7-Imino-3-Nitroimino-2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.0]Octane Hydrochloride; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 2016, 642, 635-642.
- [119] I. J. Dagley, J. L. Flippen-Anderson - Synthesis of Cyclic Nitramines from Products of the Cyclocondensation Reaction of Guanidine with 2,3,5,6-Tetrahydropiperazine-1,4-dicarbaldehyde; *Australian Journal of Chemistry* 1994, 47, 2033-2045
- [120] M. Chaykovsky, H. G. Adolph - Synthesis and Properties of Some Trisubstituted Trinitrobenzenes. TATB Analogs; *Journal of Energetic Materials* 1990, 8, 392-414
- [121] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi - Novel High-Nitrogen Materials Based on Nitroguanyl-Substituted Tetrazines; *Organic Letters* 2004, 6, 2889-2891
- [122] X. Chen, Z. Guo, C. Zhang, R. Gao, J. Zhang, H. Ma - Constructing 3D layered energetic metal-organic framework with strong stacking interactions of hydrogen-bridged rings: the way to insensitive high energy complex; *CrystEngComm* 2020, 22, 5436-5446.
- [123] D. E. Chavez, B. C. Tappan, M. A. Hiskey, S. F. Son, H. Harry, D. Montoya, S. Hagelberg - New High-Nitrogen Materials Based on Nitroguanyl-Tetrazines: Explosive Properties, Thermal Decomposition and Combustion Studies; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2005, 30, 412-417
- [124] B. Rathke - Ueber Derivative und Constitution des Schwefelharnstoffs; *Berichte Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1881, 14, 1774-1780
- [125] B. T. Golding, A. Mitchinson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, R. J. Griffin - Protecting-group strategies for the synthesis of N4-substituted and N1, N8-disubstituted spermidines, exemplified by hirudonine; *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1999, 349-356.
- [126] J. A. Castillo-Meléndez, B. T. Golding - Optimisation of the Synthesis of Guanidines from Amines via Nitroguanidines Using 3,5-Dimethyl-N-nitro-1H-pyrazole-1-carboxamide; *Synthesis* 2004, 10, 1655-1663.

- [127] L. Fishbein, J. A. Gallagher - The Preparation and Reactions of 2-Alkyl-1(or 3)-nitro-2-thiopseudourea. Part I. Reaction with Amines; *Journal of the American Chemical Society* 1954, 76, 7, 1877-1879
- [128] A. F. McKay, G. F. Wright - Preparation and Properties of N-Methyl-N-nitroso-N'-nitroguanidine; *Journal of the American Chemical Society* 1947, 69, 12, 3028-3030
- [129] A. F. S. A. Habeeb - A New Reagent for Nitroguanidination of Proteins; *Biochimica et Biophysica Acta* 1964, 93, 533-543
- [130] A. M. Astakhov, A. D. Vasil'ev, I. V. Gelemurzina, V. A. Sokolenko, L. A. Kruglyakova, R. S. Stepanov - N-Nitroimines: I. Synthesis, Structure, and Properties of 3,5-Diamino-1-nitroamidino-1,2,4-triazole; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2003, 39, 120-124
- [131] D. E. Chavez, D. A. Parrish - Synthesis and Characterization of 1-Nitroguanyl-3-nitro-5-amino-1,2,4-triazole; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2012, 37, 536-539
- [132] J. Cohen, W. G. Finnegan, R. A. Henry - Plasticizing Agents for Nitrocellulose; US Patent 3073731, China Lake, CA, USA, 1963
- [133] R. Wang, Y. Guo, Z. Zeng, J. M. Shreeve - Nitrogen-rich nitroguanidyl-functionalized tetrazolate energetic salts; *Chemical Communications* 2009, 19, 2697-2699
- [134] T. L. Davis, E. N. Rosenquist - Studies in the Urea Series. XV. Transformations of Nitrosoguanidine. Alkyl-nitrosoguanidines. N-R, N'-R'-Dialkylguanidines; *Journal of the American Chemical Society* 1937, 59, 11, 2112-2115
- [135] Q. Zhang, Ch. He, P. Yin, J. M. Shreeve - Insensitive Nitrogen-Rich Materials Incorporating the Nitroguanidyl Functionality; *Chemistry: An Asian Journal* 2014, 9, 212-217
- [136] R. Phillips, J. F. Williams - Nitro-Aminoguanidine; *Journal of the American Chemical Society* 1928, 50, 9, 2465-2470
- [137] J. Wang, M. Cai, F. Zhao, K. Xu - A Review on the Reactivity of 1-Amino-2-Nitroguanidine (ANQ); *Molecules* 2019, 24(19), 3616
- [138] N. Fischer, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer - 1-Amino-3-nitroguanidine (ANQ) in High-performance Ionic Energetic Materials; *Zeitschrift für Naturforschung* 2014, 67b, 573-588
- [139] N. Fischer, L. Gao, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer - Energetic salts of 5,5'-bis(tetrazole-2-oxide) in a comparison to 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) derivatives; *Polyhedron* 2013, 51, 201-210
- [140] B. Wang, X. Qi, W. Zhang, K. Wang, W. Li, Q. Zhang - Synthesis of 1-(2H-tetrazol-5-yl)-5-nitraminotetrazole and its derivatives from 5-aminotetrazole and cyanogen azide: a promising strategy towards development of C-N linked bistetrazolate energetic materials; *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5, 20867-20873
- [141] N. Fischer, M. Joas, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer - Transition Metal Complexes of 3-Amino-1-nitroguanidine as Laser Ignitable Primary Explosives: Structures and Properties; *Inorganic Chemistry* 2013, 52, 23, 13791-13802
- [142] E. Lieber, E. Sherman, R. A. Henry, J. Cohen - The Reaction of Nitrous Acid with Nitroaminoguanidine; *Journal of the American Chemical Society* 1951, 73, 5, 2327-2329
- [143] E. L. Metelkina, T. A. Novikova, S. E. Telenyuk - 2-Nitroguanidine Derivatives. Part 3. Study of Reaction Between 1-Amino-2-nitroguanidine and Formaldehyde; *Russian Journal of Organic Chemistry* 1999, 35, 11, 1587-1589
- [144] E. L. Metelkina, T. A. Novikova - 2-Nitroguanidine Derivatives. Synthesis and Structure of 1-(2,2,2-Trinitroethylamino)- and 1-(2,2-Dinitroethylamino)-2-nitroguanidines; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2002, 38, 9, 1378-1379
- [145] E. L. Metelkina - 2-Nitroguanidine Derivatives: XI. Reactions of N'-Nitrohydrazinecarboximidamide and 2-Methylidene-N'-nitrohydrazinecarboximidamide with Glyoxal; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2008, 44, 4, 495-498
- [146] O. Yu. Ozerova, T. P. Efimova, T. A. Novikova, V. M. Berestovitskaya - Reactions of 1-Amino-2-nitroguanidine with Glyoxal; *Russian Journal of General Chemistry* 2015, 85, 11, 2583-2591

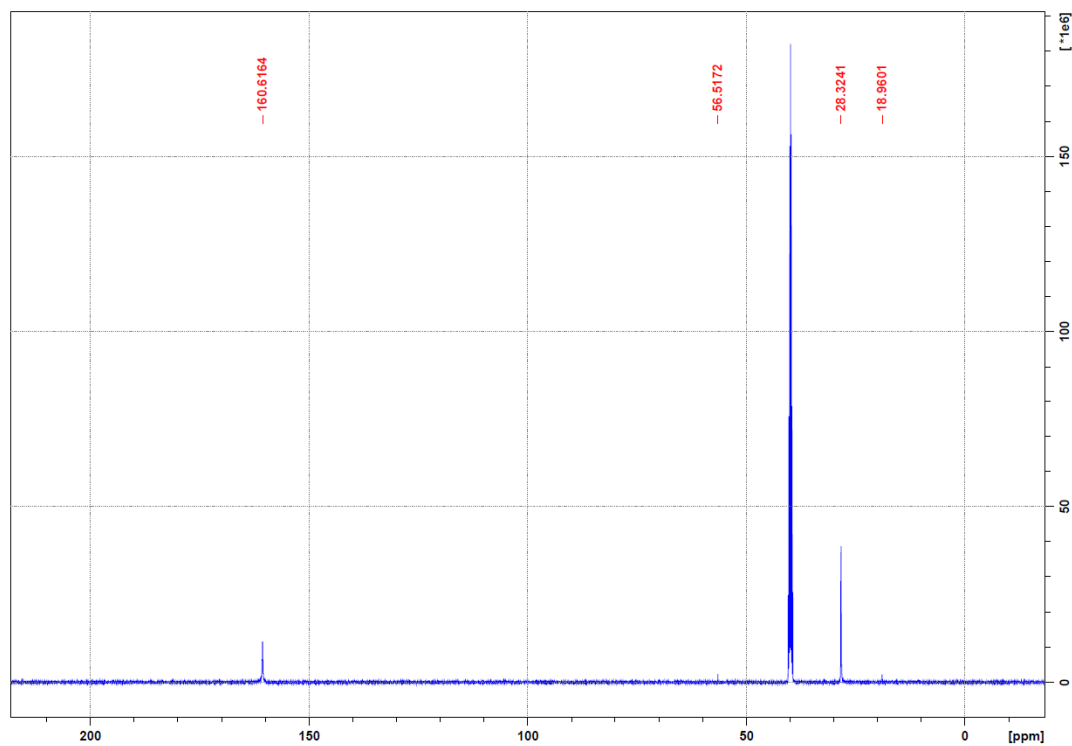
- [147] B. Wu, H. Yang, Y. Tang, Z. Wang, Ch. Lu, G. Cheng - New Energetic Derivatives of 1-Amino-3-Nitroguanidine; *Journal of Energetic Materials* 2015 33, 3, 180-190
- [148] E. L. Metelkina, T. A. Novikova, S. N. Berdonosova, D. Yu. Berdonosov - 2-Nitroguanidine Derivatives: IX. Reaction of 1-Amino-2-nitroguanidine with Oxalic Acid as a Method of Synthesis of 3(5)-Nitroamino-1,2,4-triazole-5(3)-carboxylic Acid and 5,5'-Bi(3-nitroamino-1,2,4-triazole) Salts; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2005, 41, 3, 440-443
- [149] E. L. Metelkina, T. A. Novikova - 2-Nitroguanidine Derivatives: VIII. Synthesis and Cyclizations of N¹,N²-Bis(N2-nitrocarbamidoyl) Dicarboxylic Acid Dihydrazides and Ethyl [2-(N2-Nitrocarbamidoyl)-hydrazino](oxo)acetate; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2004, 40, 1787-1793
- [150] R. Wang, H. Xu, Y. Guo, R. Sa, J. M. Shreeve - Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-Based Energetic Salts: Synthesis and Promising Properties of a New Family of High-Density Insensitive Materials; *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 34, 11904-11905
- [151] R. A. Henry, S. Skolnik, G. B. L. Smith - The Hydrazinolysis of Nitroguanidine in Alcoholic Systems. Preparation and Reactions of 1,6-Dinitrobiguanidine; *Journal of the American Chemical Society* 1953, 75, 4, 955-962
- [152] E. L. Metelkina - 2-Nitroguanidine Derivatives: VI. Synthesis and Chemical Properties of Hydrazo- and Azobis(nitroformamide); *Russian Journal of Organic Chemistry* 2004, 40, 7, 928-935
- [153] E. L. Metelkina - 2-Nitroguanidine Derivatives: V. Synthesis and Structure of 3,5-Bis(nitroamino)-1,2,4-triazole Salts. Acid-Base Properties of 3,5-Bis(nitroamino)-1,2,4-triazole; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2004, 40, 4, 543-550
- [154] H. Gao, J. M. Shreeve -The Many Faces of FOX-7: A Precursor to High-Performance Energetic Materials; *Angewandte Chemie* 2015, 127, 21, 6433-6436
- [155] J. Aboudi, Y. Bayat, Y. Abedi, M. Nabati, M. Mahkam - 3-Nitro, 1-Amino Guanidine and 5-Hydrazino-1H-Tetrazole Derivatives as New Energetic Materials; *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 2015, 34, 2, 1-16
- [156] A. A. Astrat'yev, D. V. Dashko, L. L. Kuznetsov - Synthesis and Some Properties of 1,2-Dinitroguanidine; *Russian Journal of Organic Chemistry* 2003, 39, 4, 501-512
- [157] N. V. Latypov, M. Johansson, L. N. Yudina-Wahlström, S. Ek, C. Eldsäter, P. Goede - Synthesis and Characterization of 1,2-Dinitroguanidine (DNG) and its Derivatives; 9th Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", 2006, Pardubice, 160-168.
- [158] T. Altenburg, T. M. Klapötke, A. Penger, J. Stierstorfer - Two Outstanding Explosives Based on 1,2-Dinitroguanidine: Ammonium dinitroguanidine and 1,7-Diamino-1,7-dinitroimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazahptane; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 2010, 636, 463-471
- [159] B. Hu, X. Jin, H. Jia, Z. Liu, Ch. Lv - Synthesis and Characteristics of Energetic Materials Based on 1,2-Dinitroguanidine; *Australian Journal of Chemistry* 2014, 67, 1037-1043
- [160] M. J. Kamlet, S. J. Jacobs - Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C-H-N-O Explosives; *Journal of Chemical Physics* 1968, 48 (1), 23-35
- [161] A. F. McKay - The Preparation of N-Substituted-N¹-nitroguanidines by the Reaction of Primary Amines with N-Alkyl-N-nitroso-N¹-nitroguanidines; *Journal of the American Chemical Society* 1949, 71 (6), 1968-1970
- [162] Standardization Agreement (STANAG) 4147: Chemical Compatibility of Ammunition Components With Explosives (Non-Nuclear Applications), 2001 r.
- [163] Norma MIL-DTL-398D: RDX (Cyclotrimethylenetrinitramine); 1962 r.
- [164] M. Okraszewski - Badanie rozpuszczalności wosków naturalnych i syntetycznych w 1-propylo-2-nitroguanidynie; *Praca inżynierska (WAT)*, Warszawa 2023 r.
- [165] E. Fried - CHEETAH 1.39 - User's Manual, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA, 1996

VII. Supplement

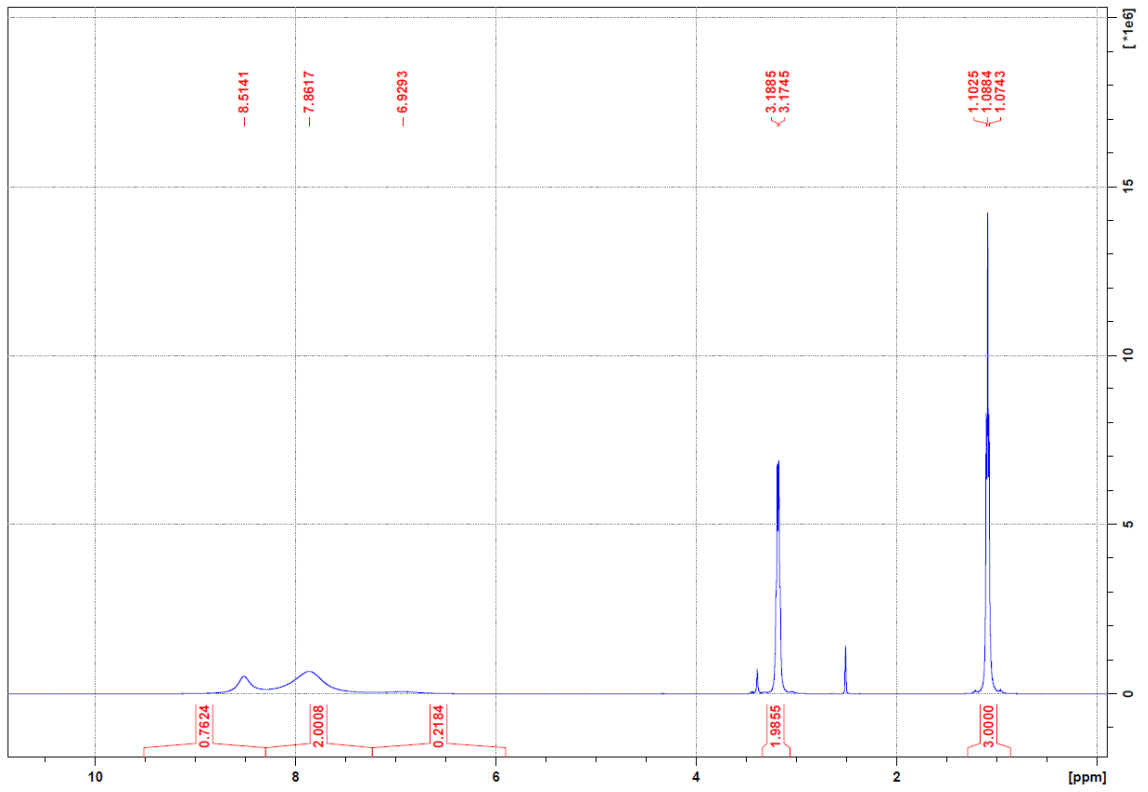
S1. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)



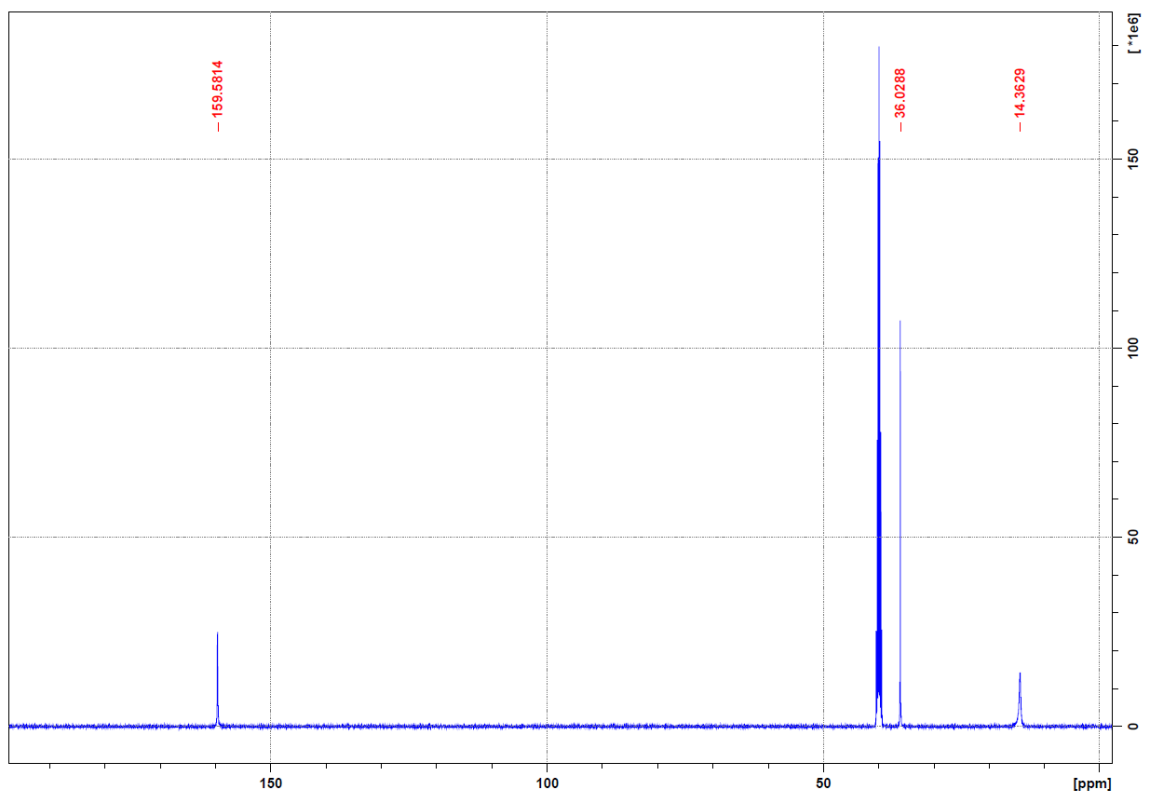
Rys. S1. Widmo $^1\text{H-NMR}$ MeNQ



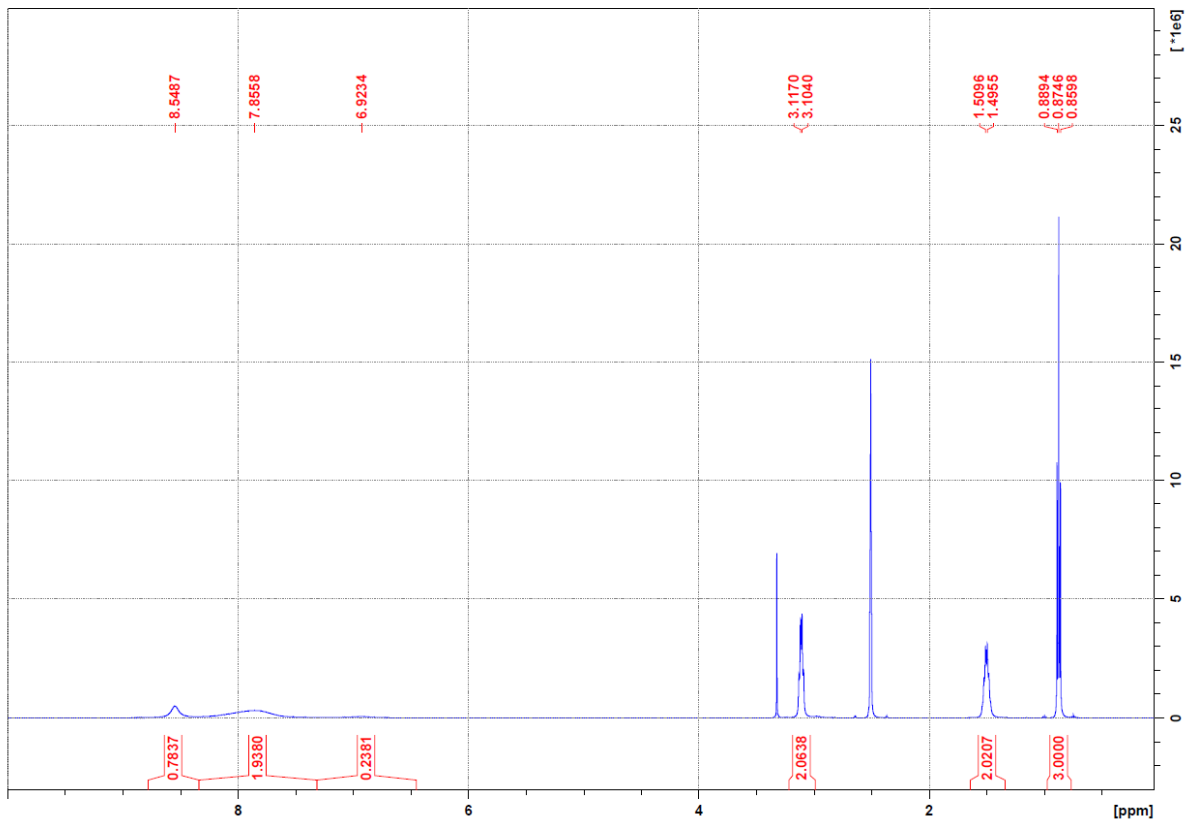
Rys. S2. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ MeNQ



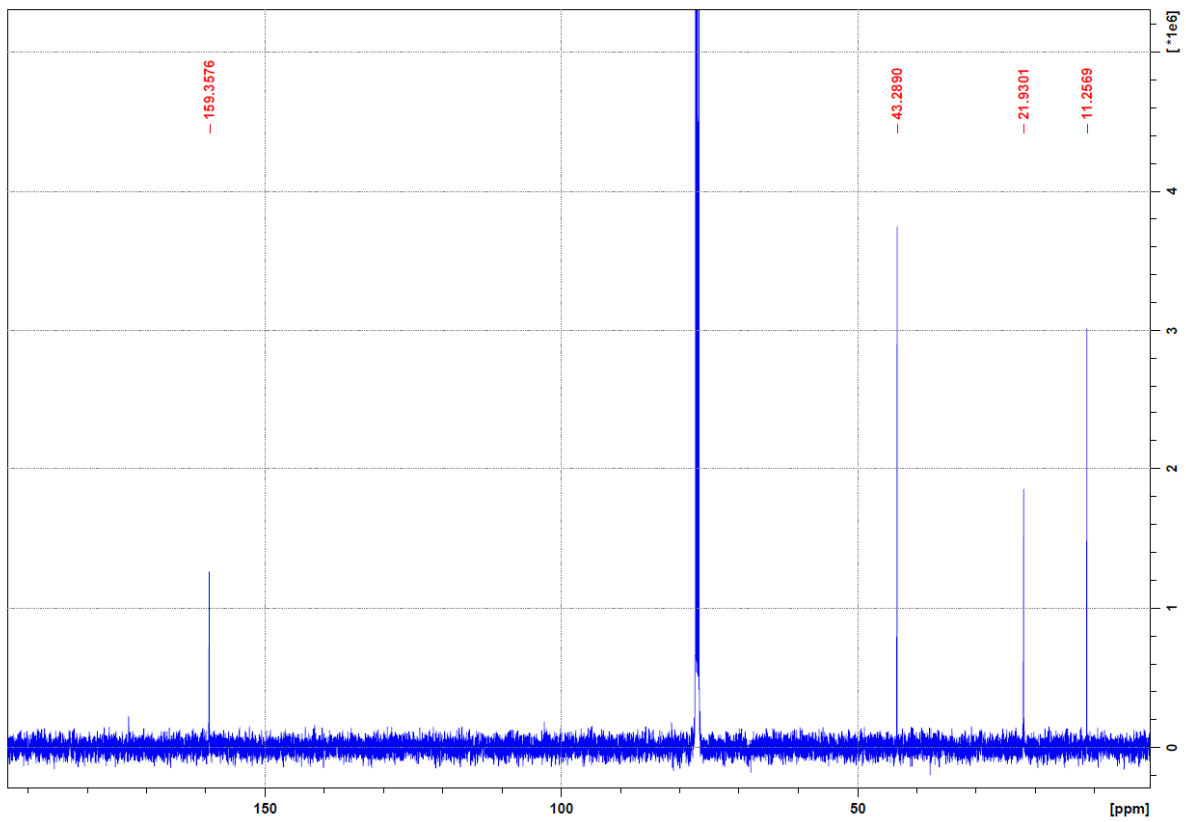
Rys. S3. Widmo ^1H -NMR EtNQ



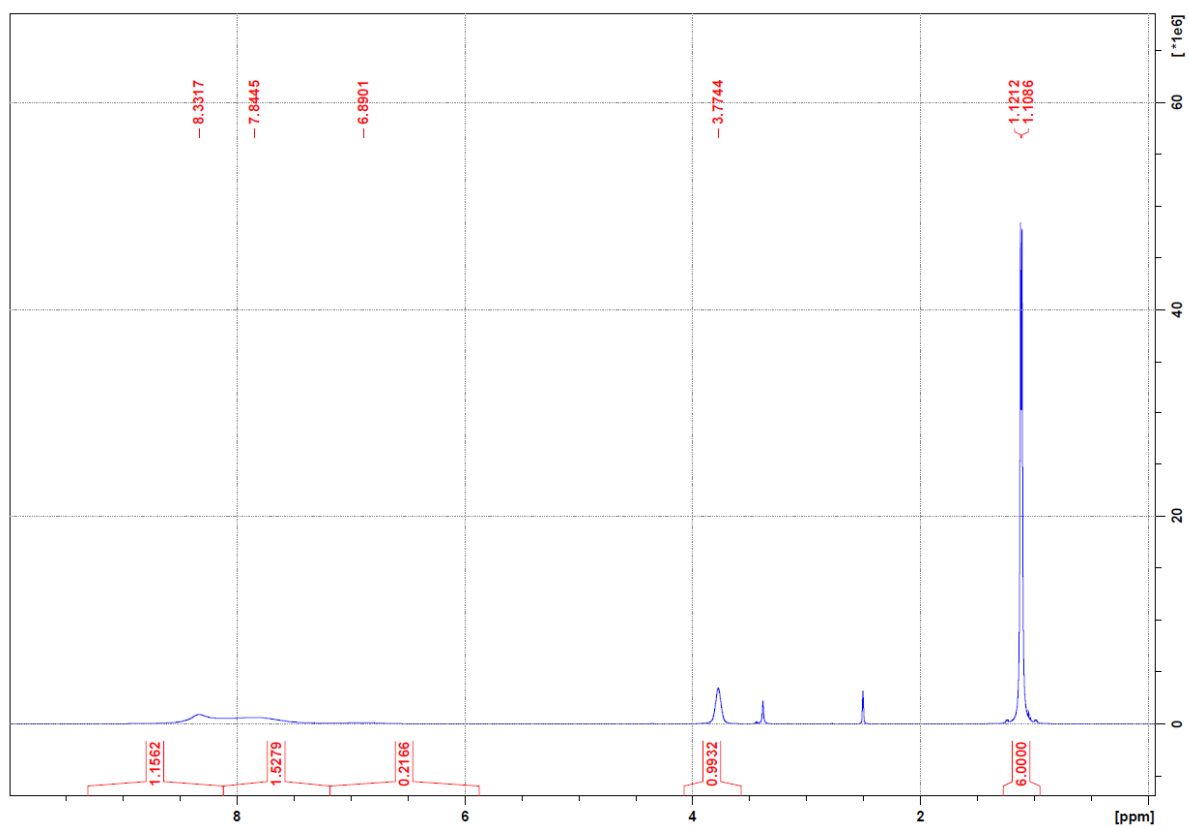
Rys. S4. Widmo ^{13}C -NMR EtNQ



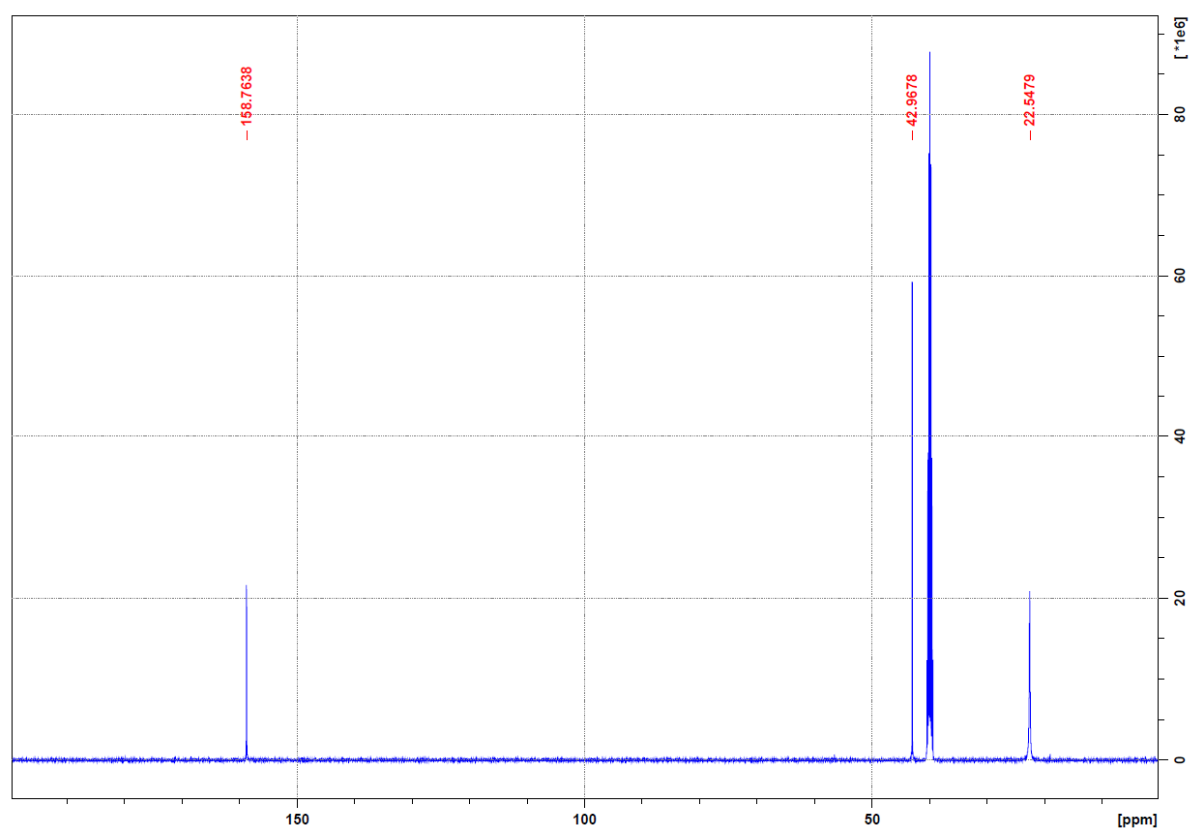
Rys. S5. Widmo $^1\text{H-NMR}$ PrNQ



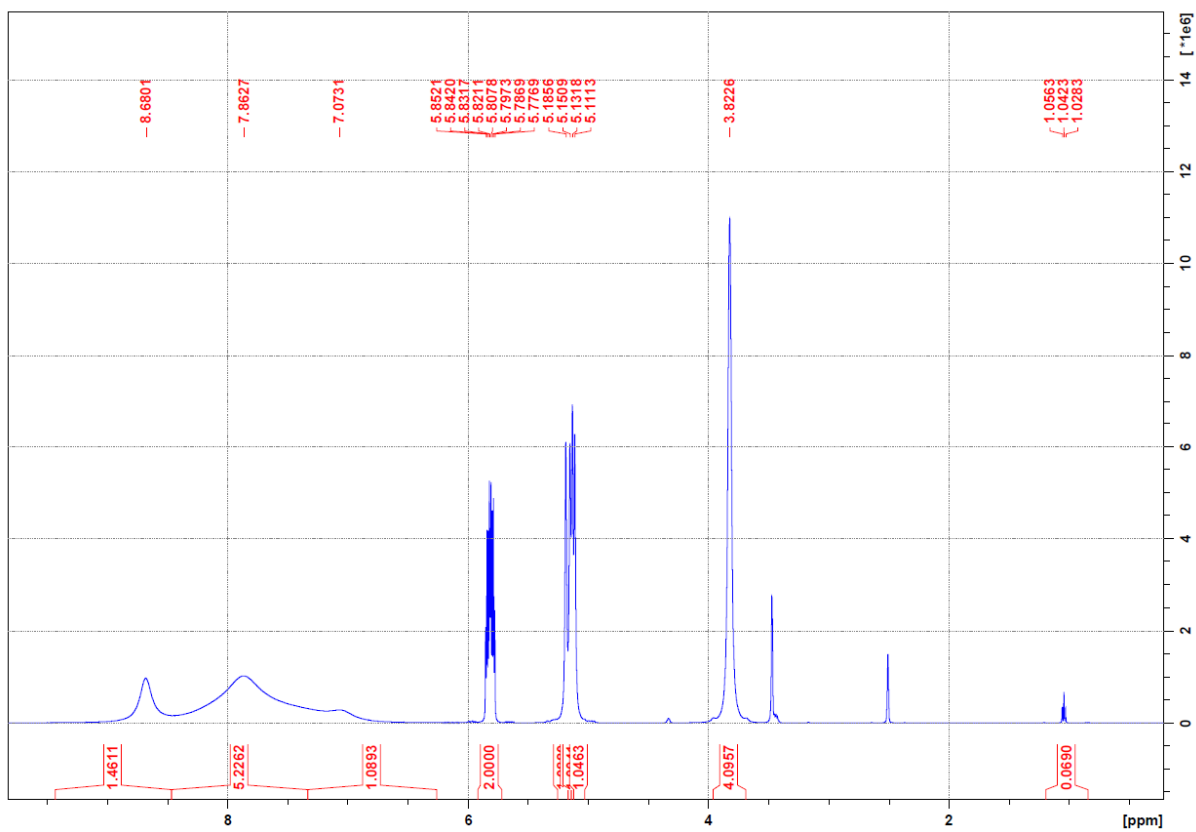
Rys. S6. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ PrNQ



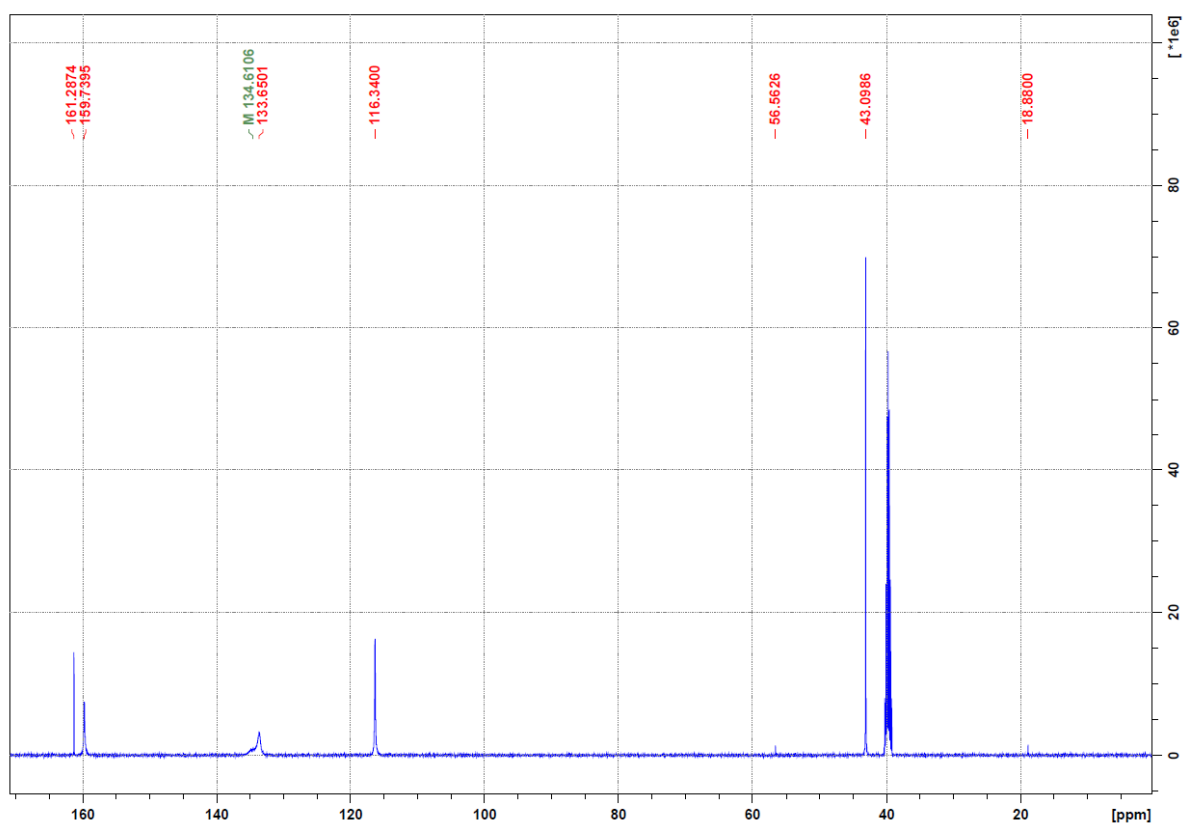
Rys. S7. Widmo $^1\text{H-NMR}$ i-PrNQ



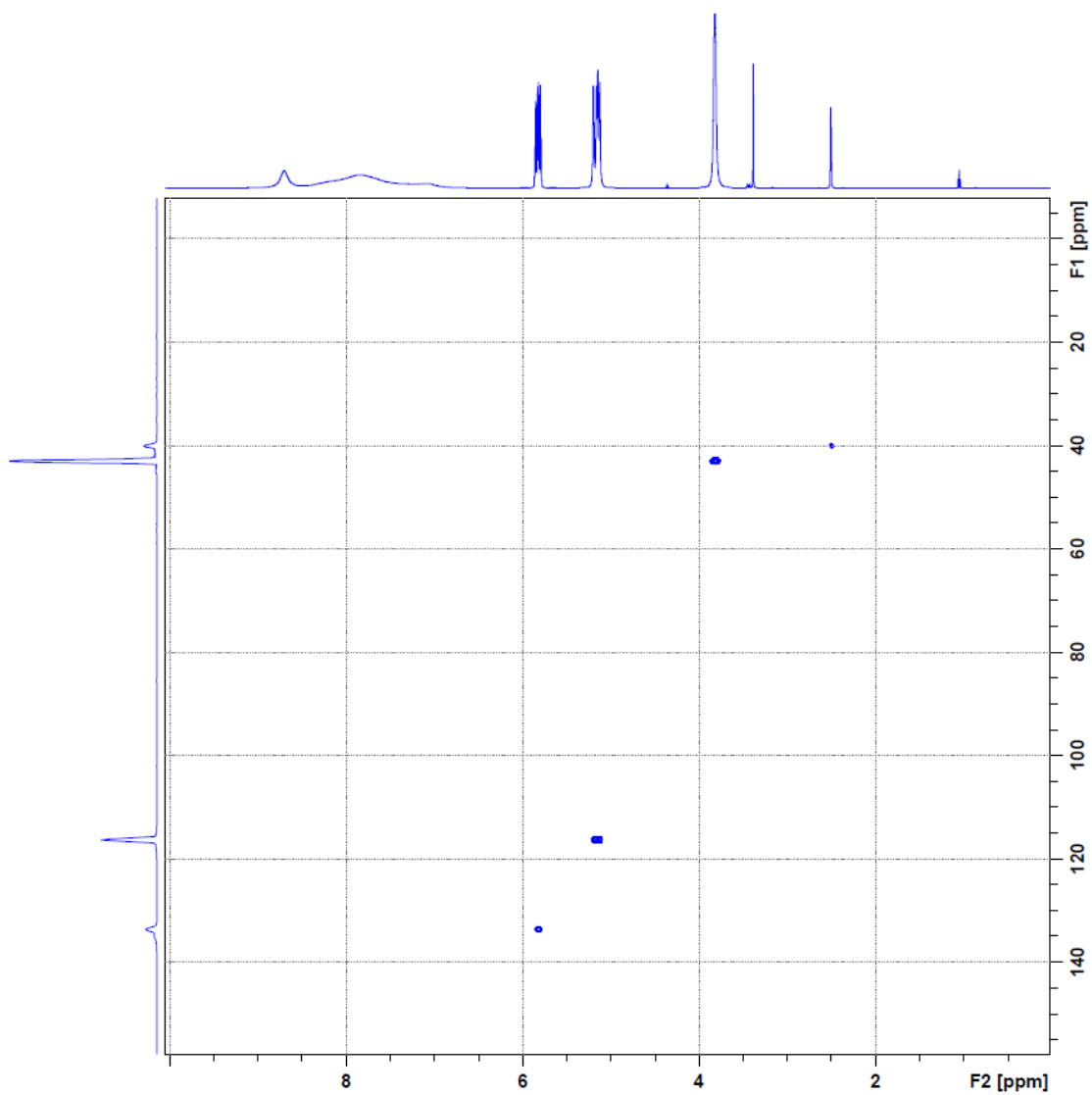
Rys. S8. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ i-PrNQ



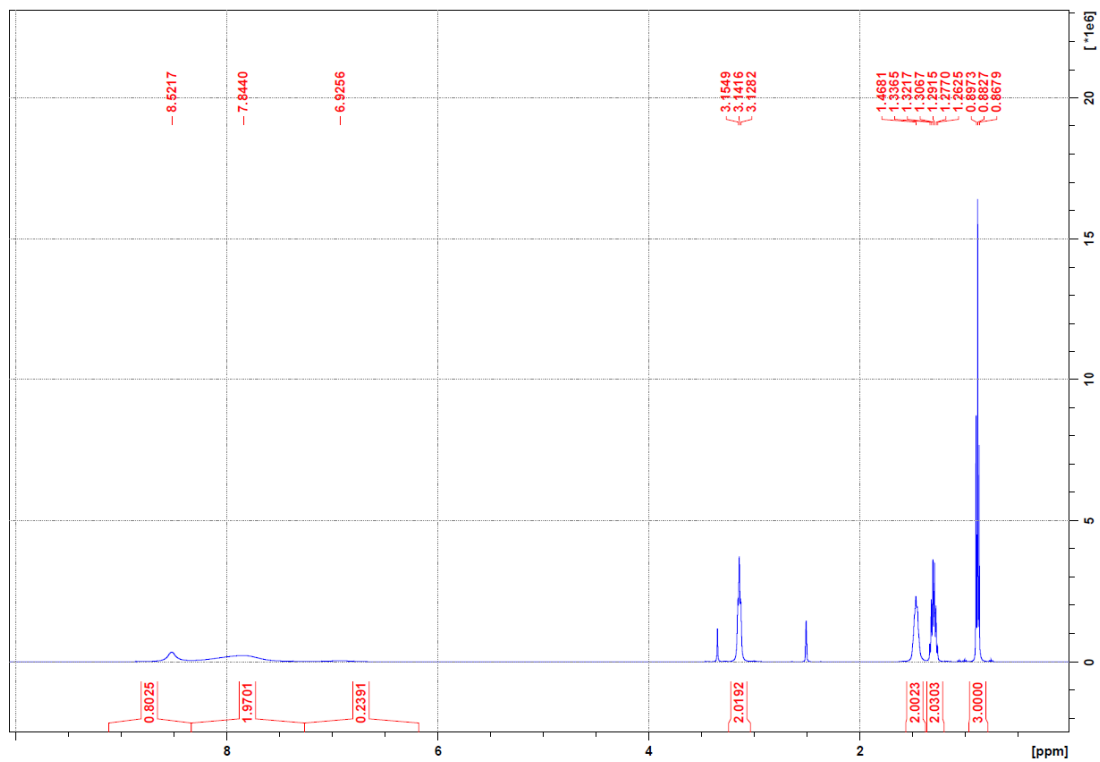
Rys. S9. Widmo ^1H -NMR AIIINQ



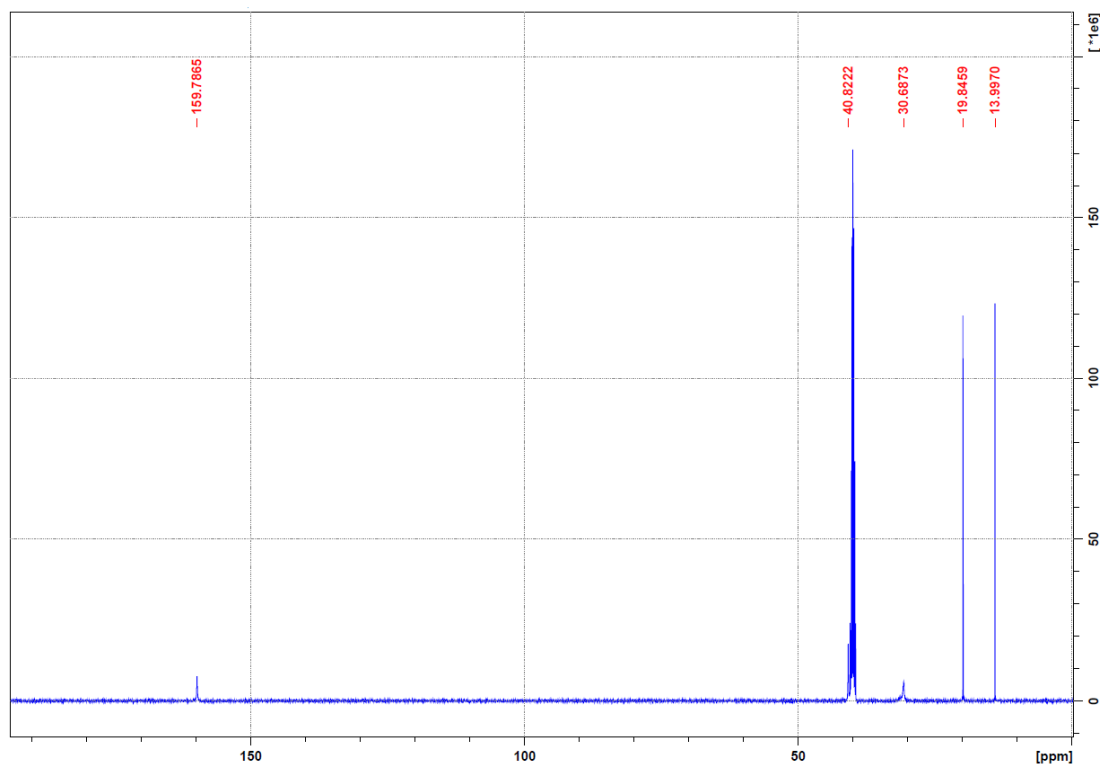
Rys. S10. Widmo ^{13}C -NMR AIIINQ



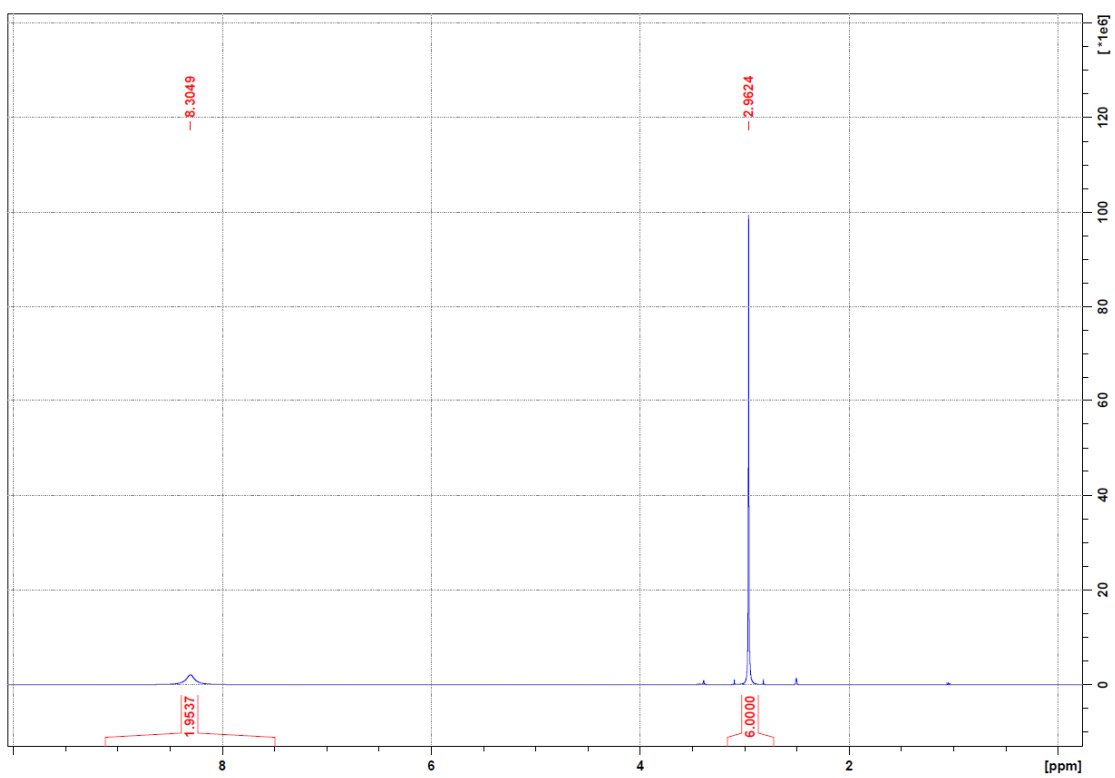
Rys. S11. Widmo HSQC AllNQ



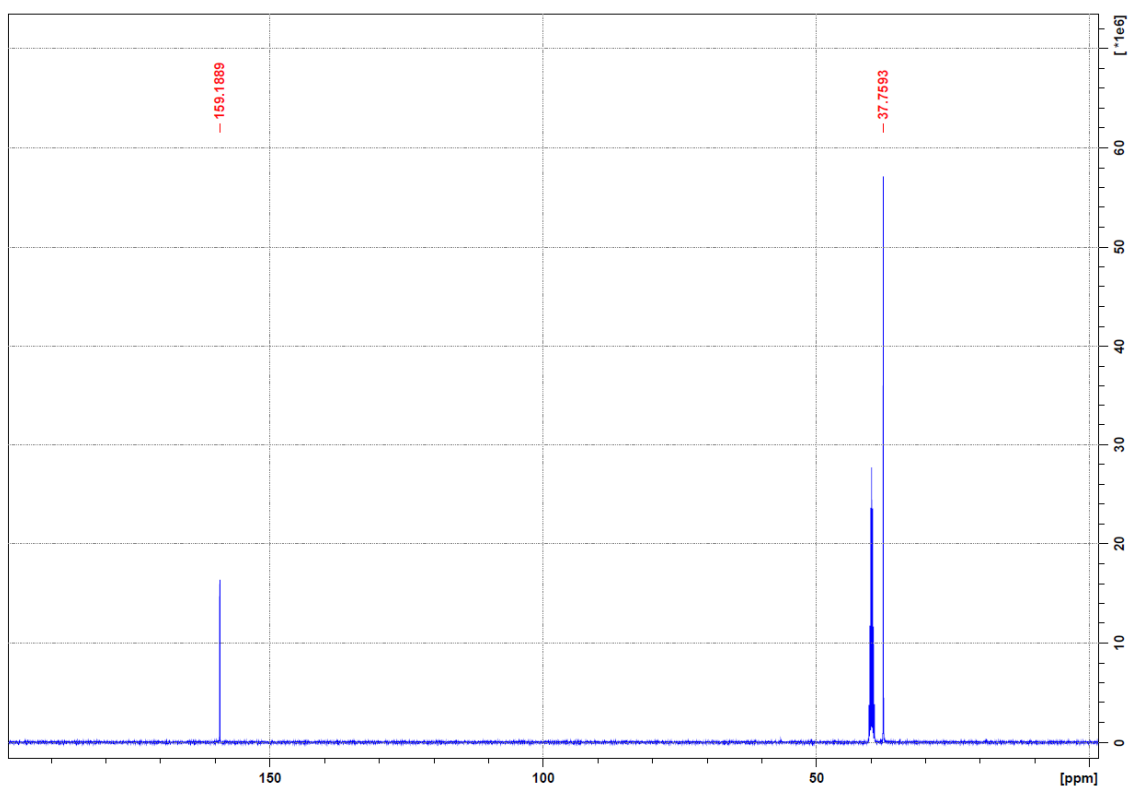
Rys. S12. Widmo $^1\text{H-NMR}$ n-BuNQ



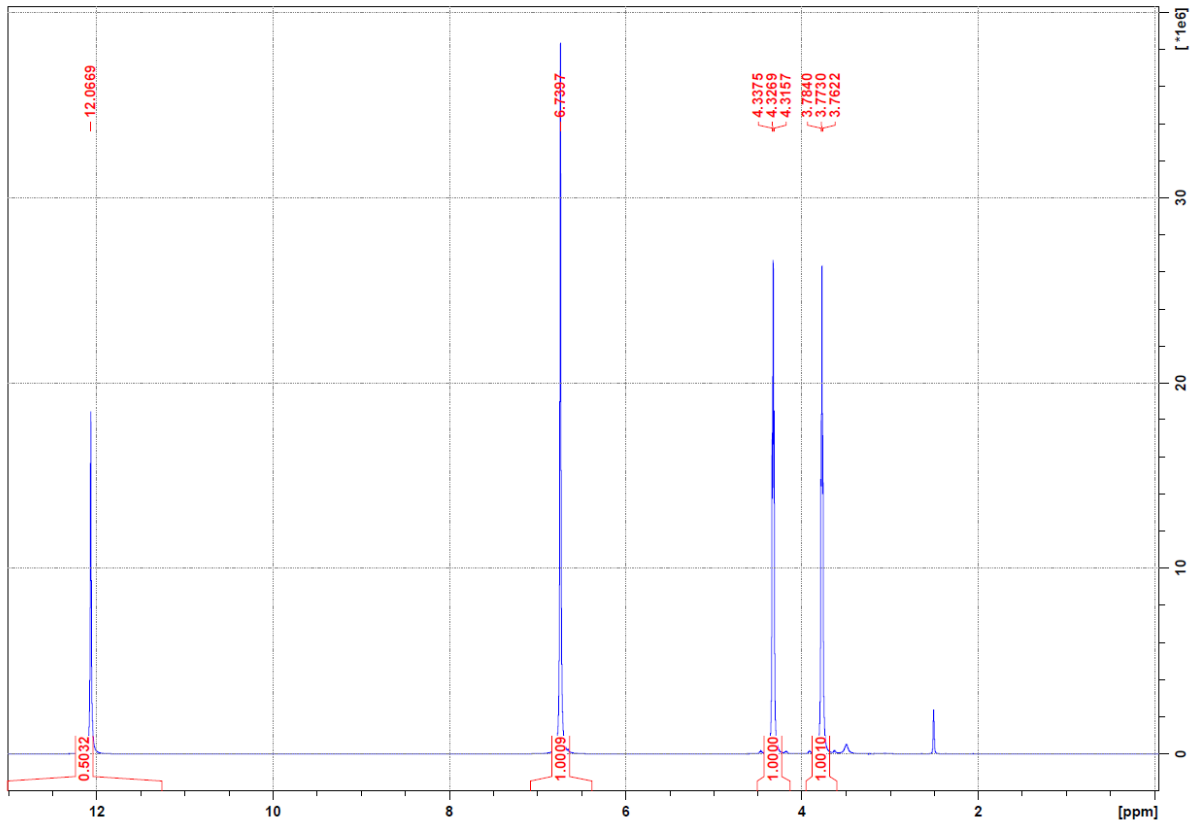
Rys. S13. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ n-BuNQ



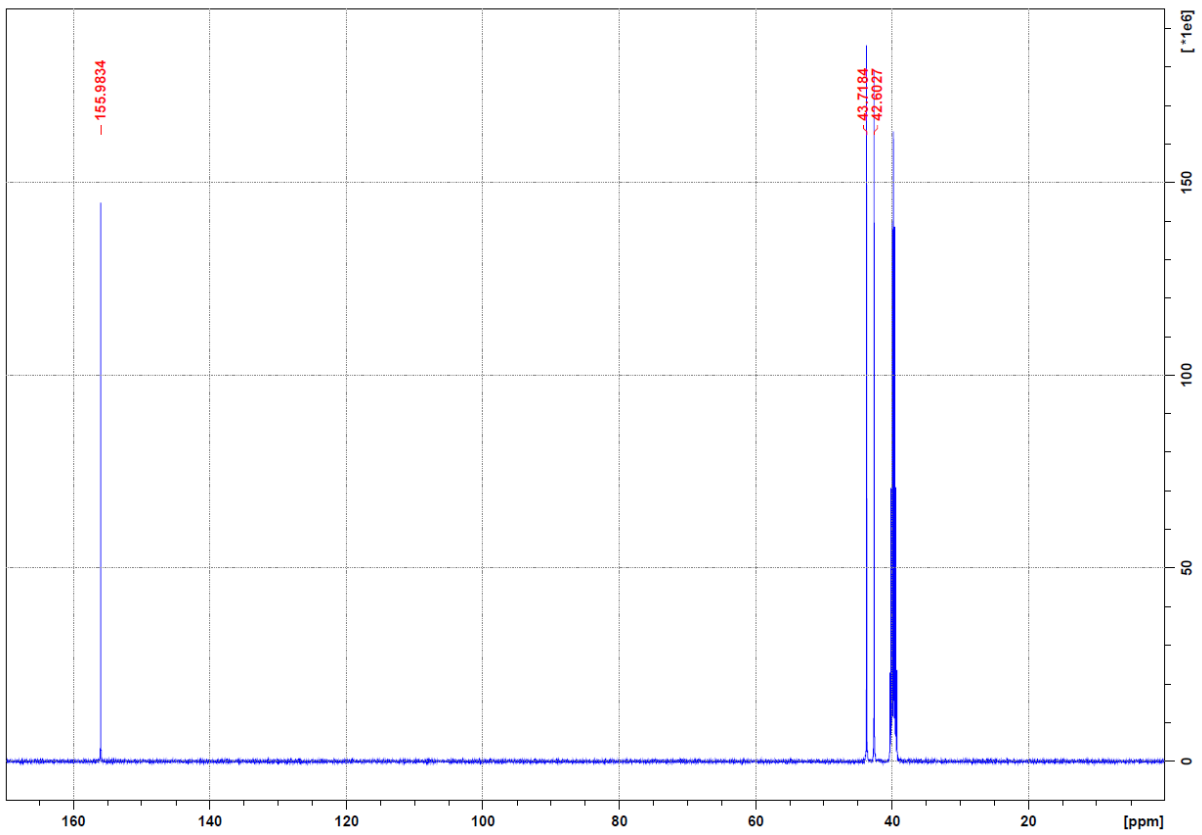
Rys. S14. Widmo ¹H-NMR DMEnQ



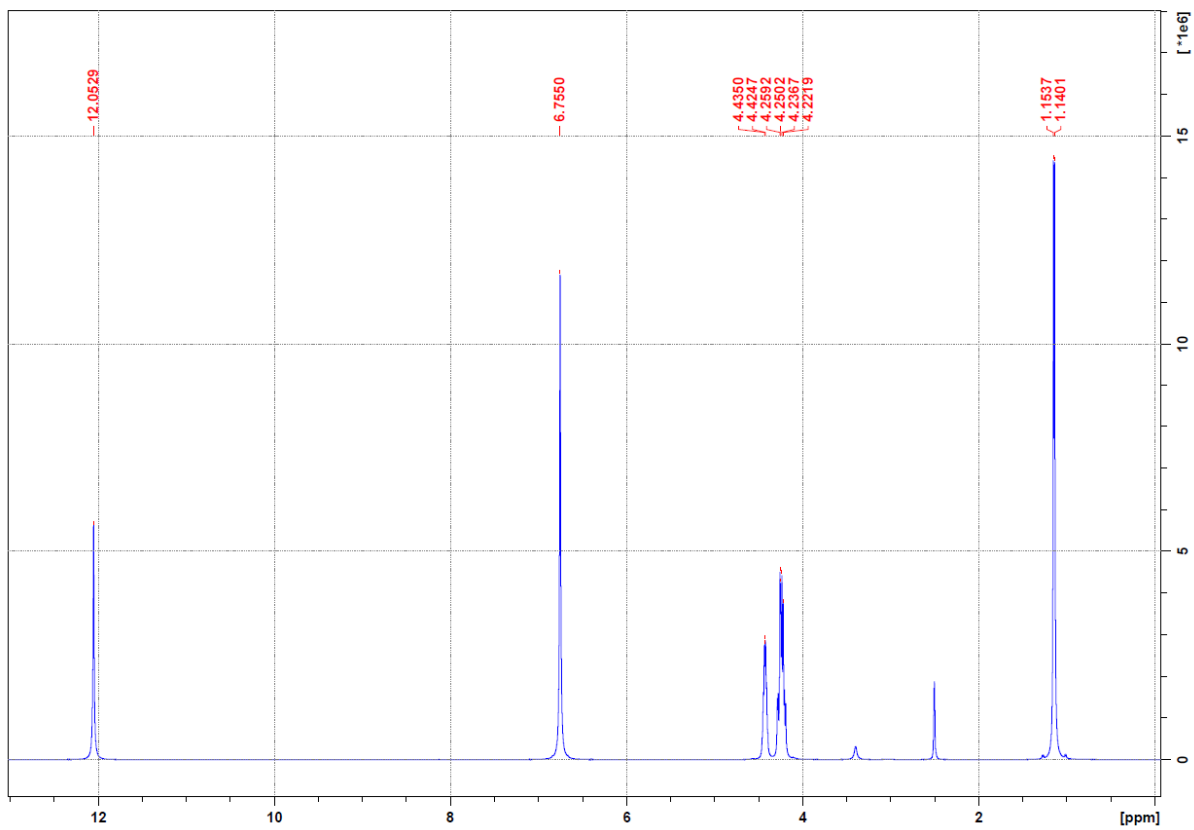
Rys. S15. Widmo ¹³C-NMR DMEnQ



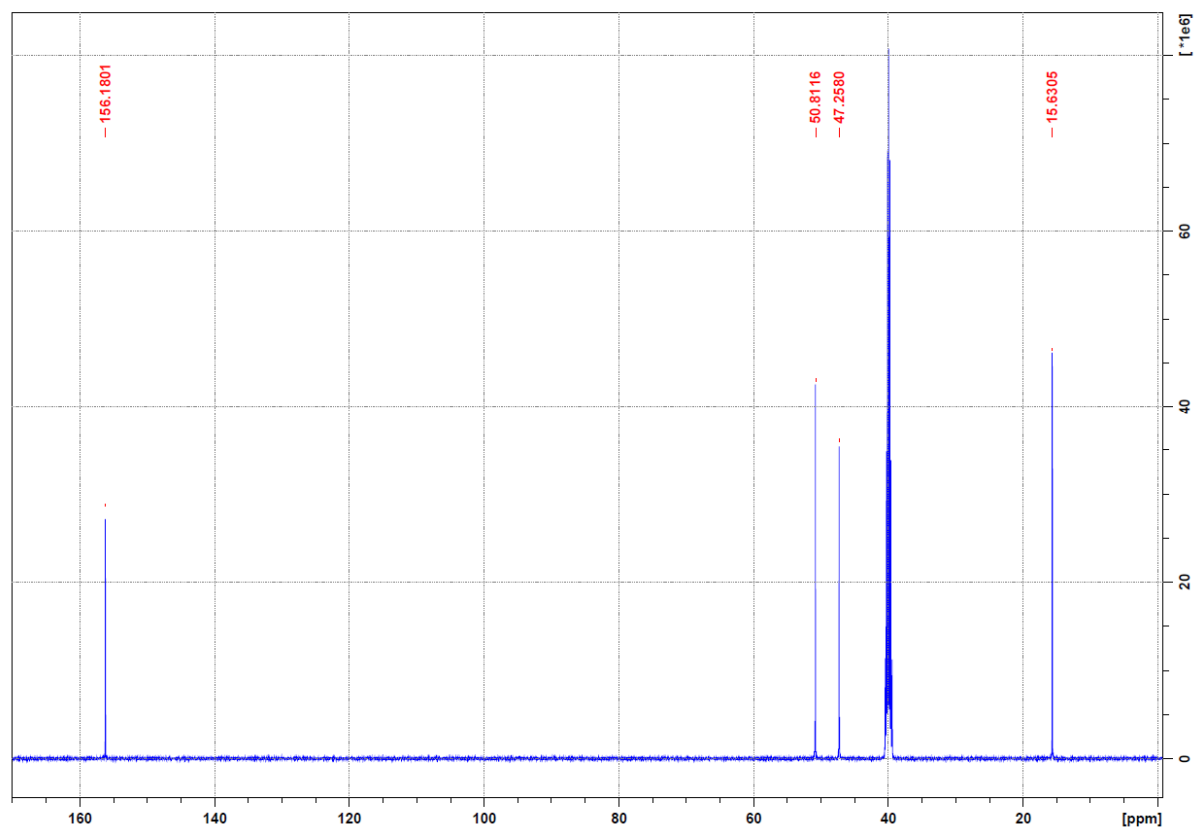
Rys S16. Widmo ¹H-NMR 2-AENQ



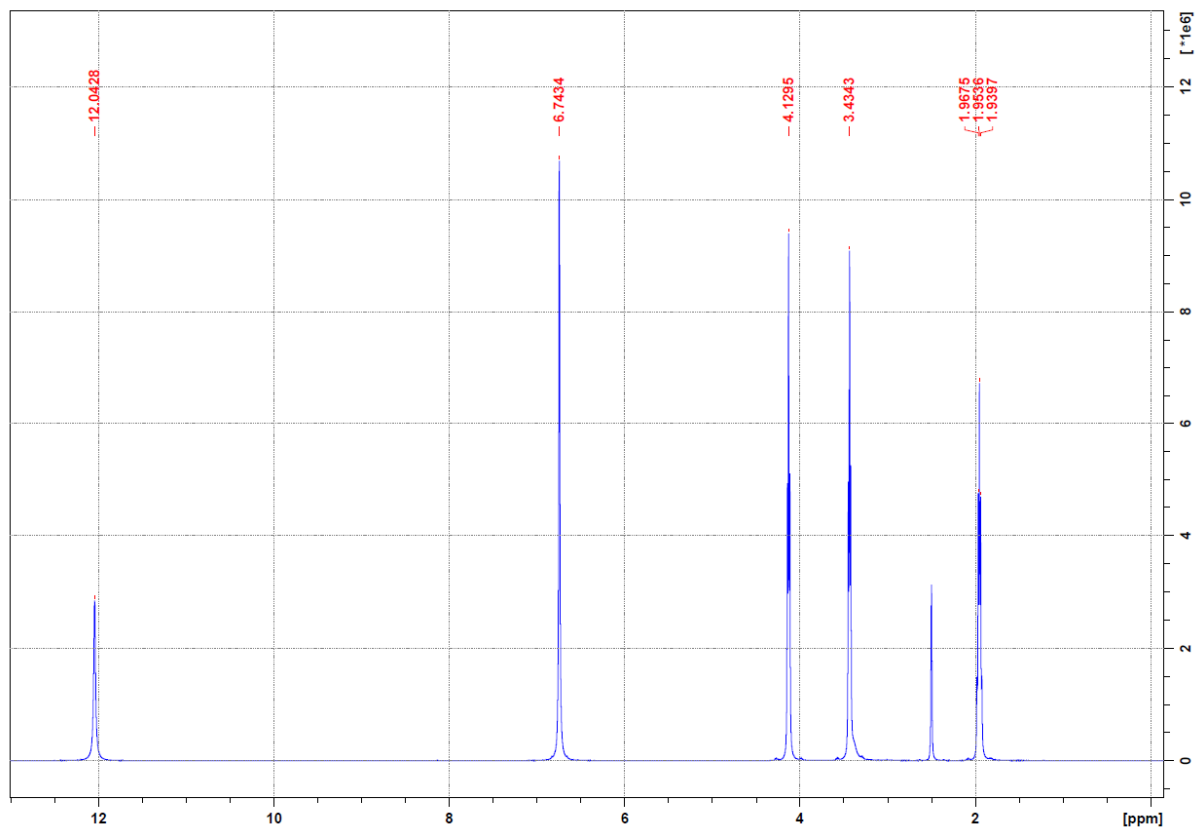
Rys S17. Widmo ¹³C-NMR 2-AENQ



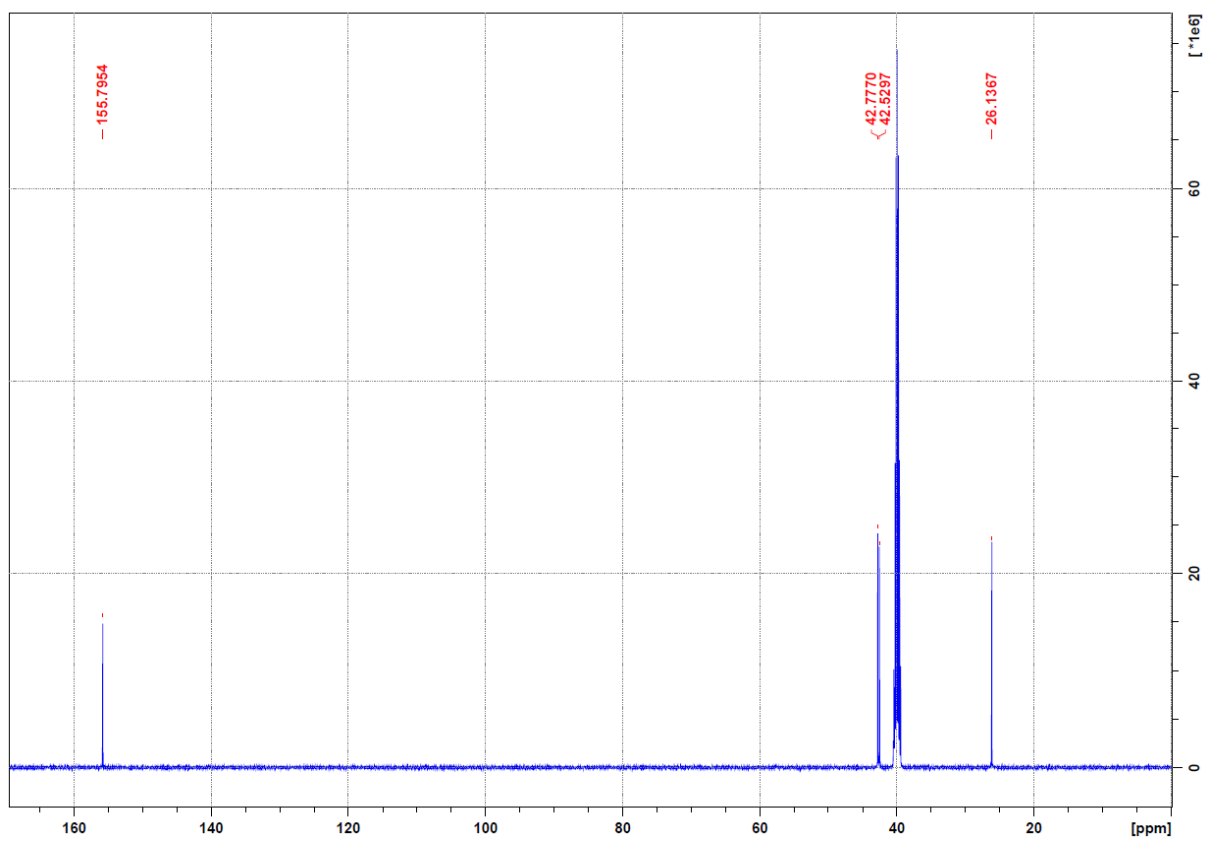
Rys S18. Widmo ^1H -NMR 2-APNQ



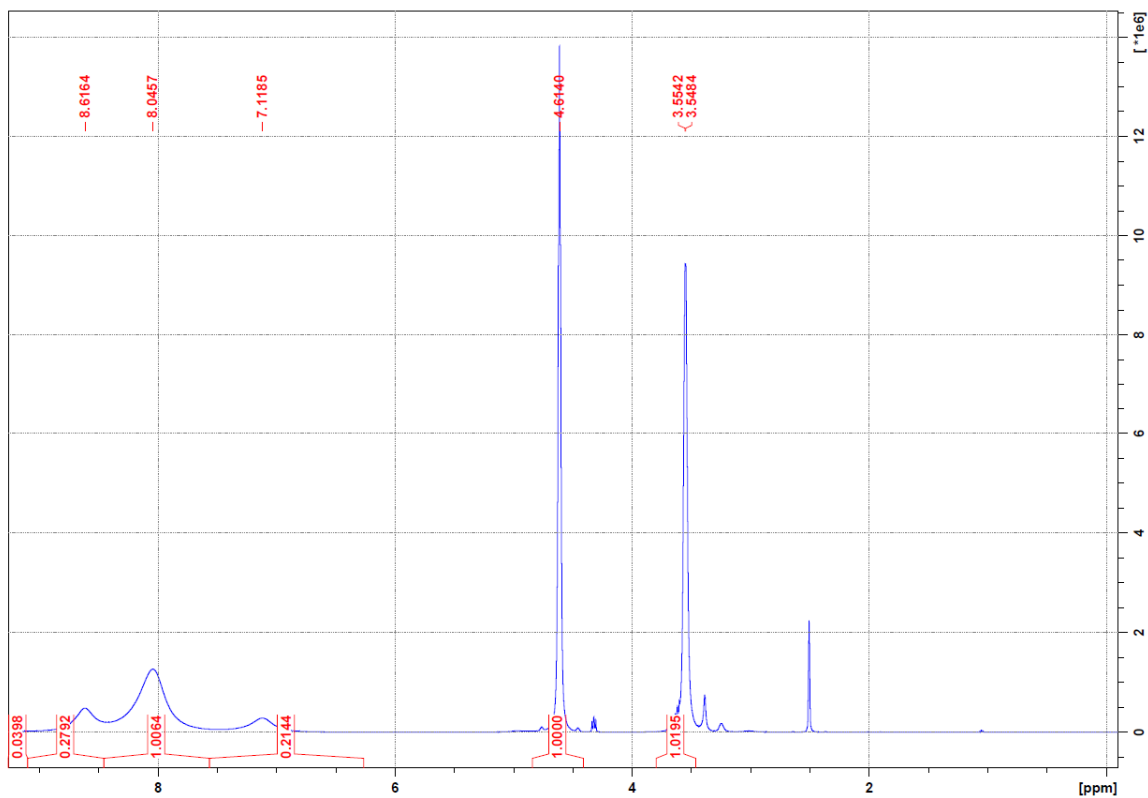
Rys S19. Widmo ^{13}C -NMR 2-APNQ



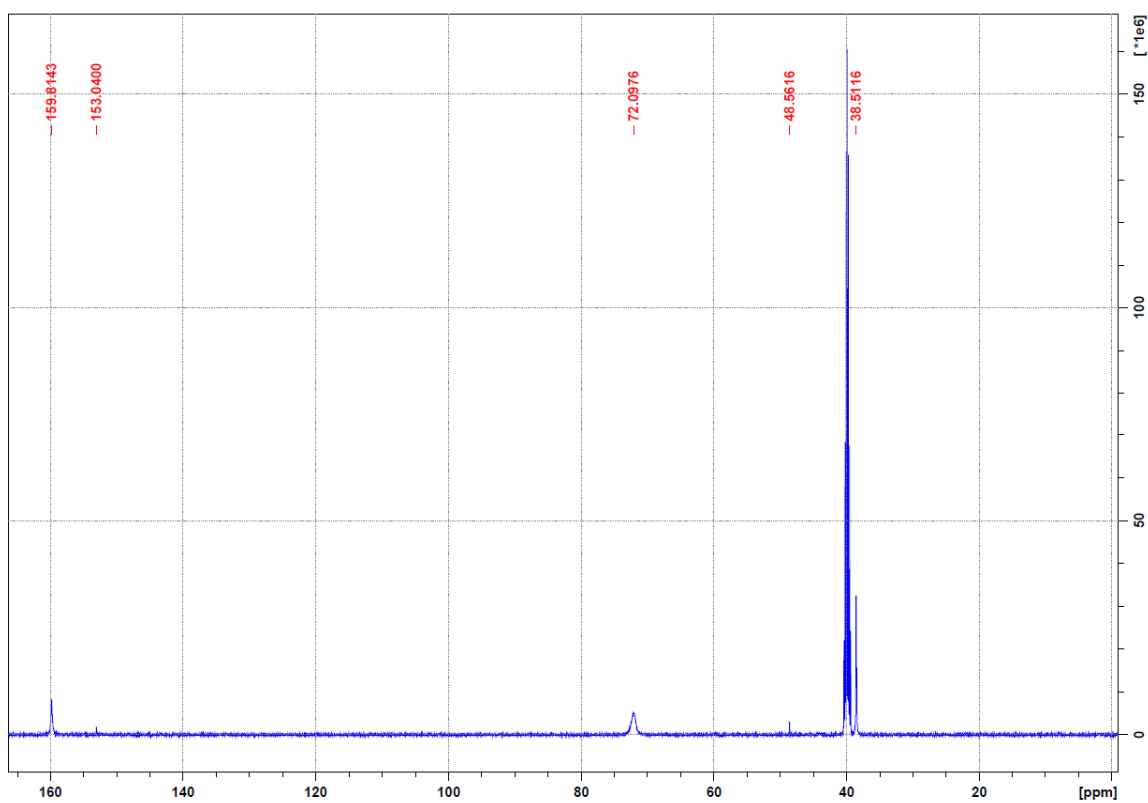
Rys S20. Widmo $^1\text{H-NMR}$ 3-APNQ



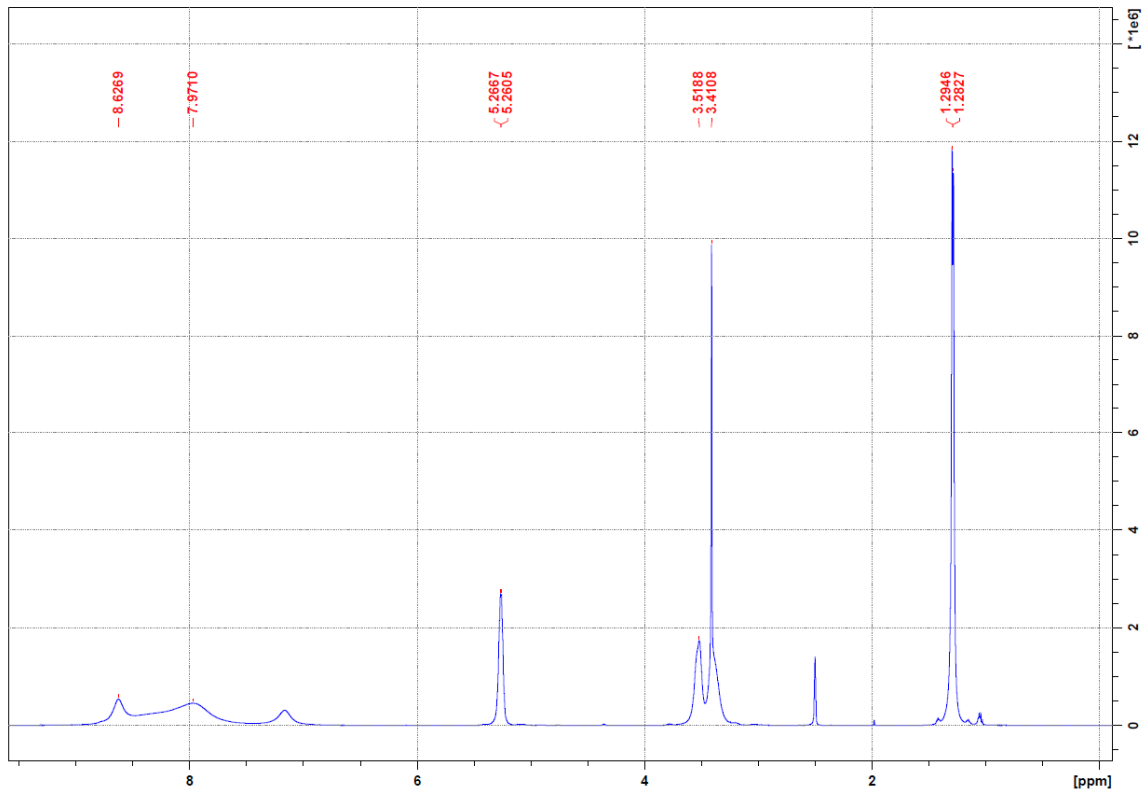
Rys. S21. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ 3-APNQ



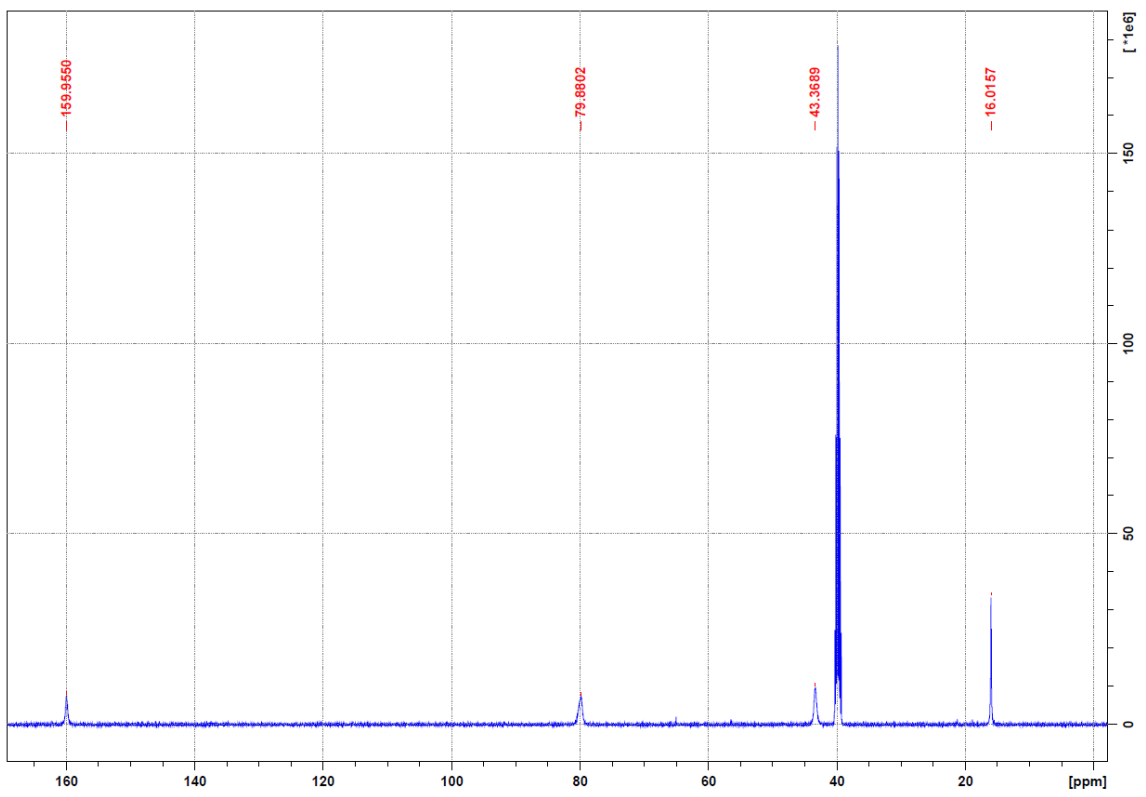
Rys. S22. Widmo ¹H-NMR 2-NIENQ



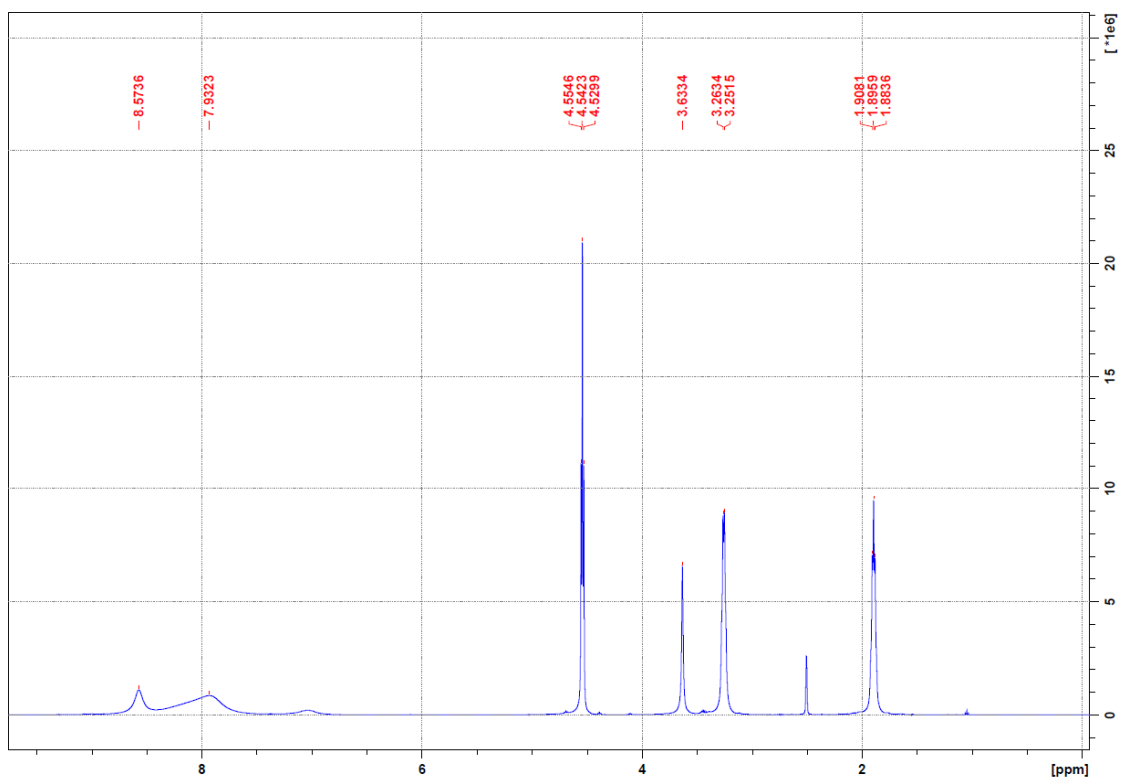
Rys. S23. Widmo ¹³C-NMR 2-NIENQ



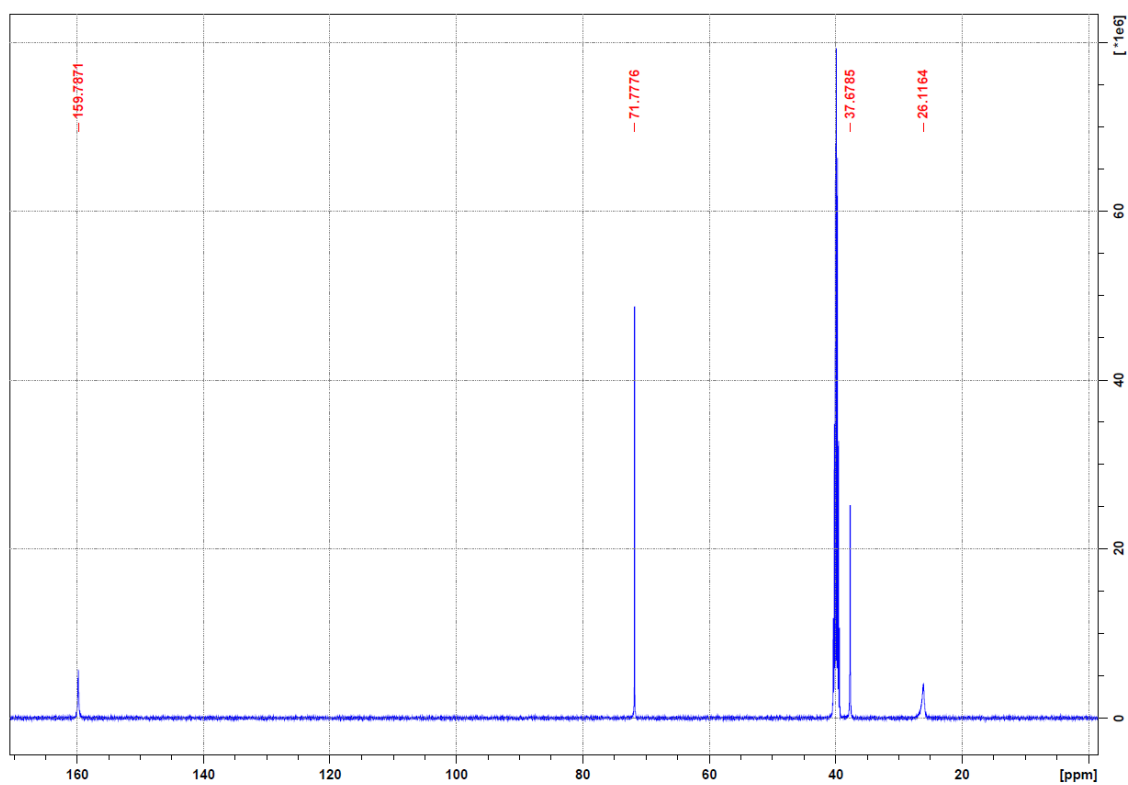
Rys. S24. Widmo $^1\text{H-NMR}$ 2-NIPNQ



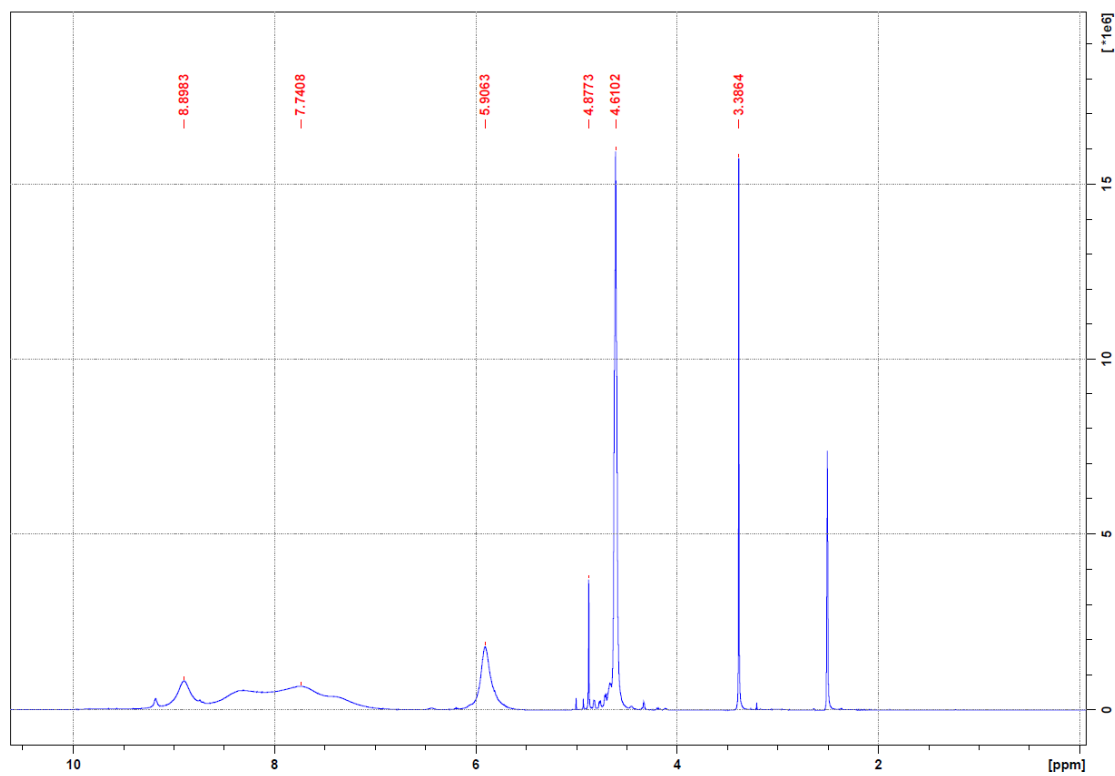
Rys. S25. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ 2-NIPNQ



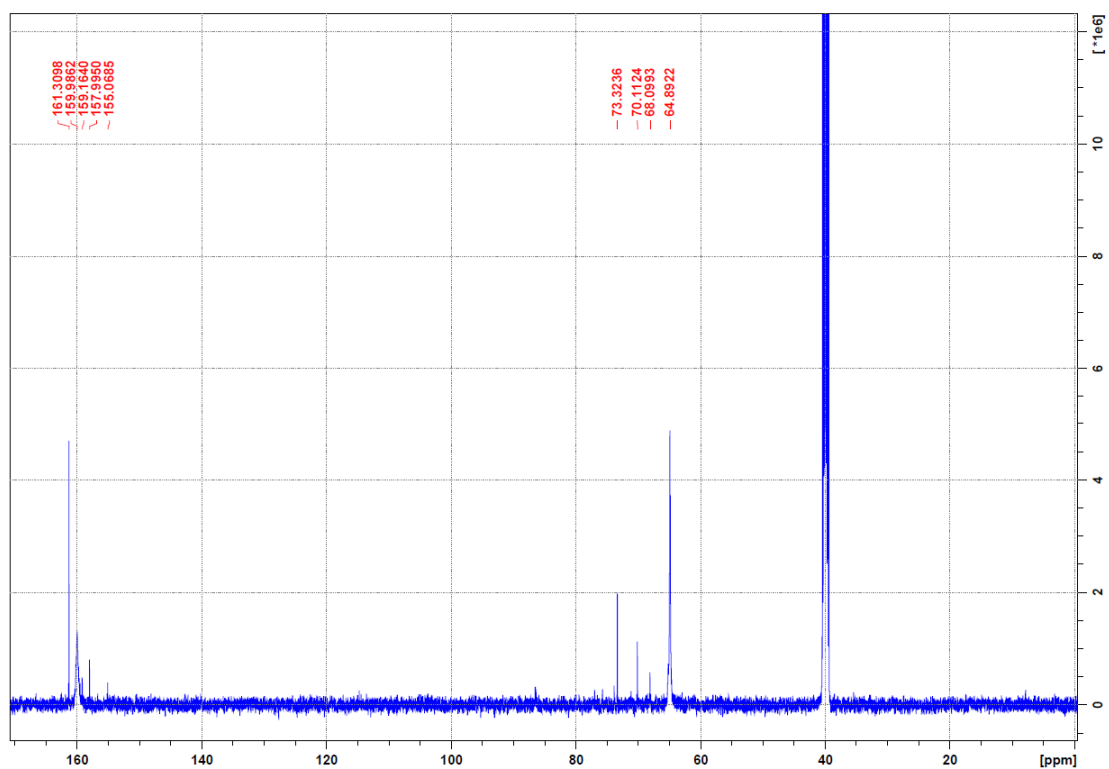
Rys. S26. Widmo $^1\text{H-NMR}$ 3-NIPNQ



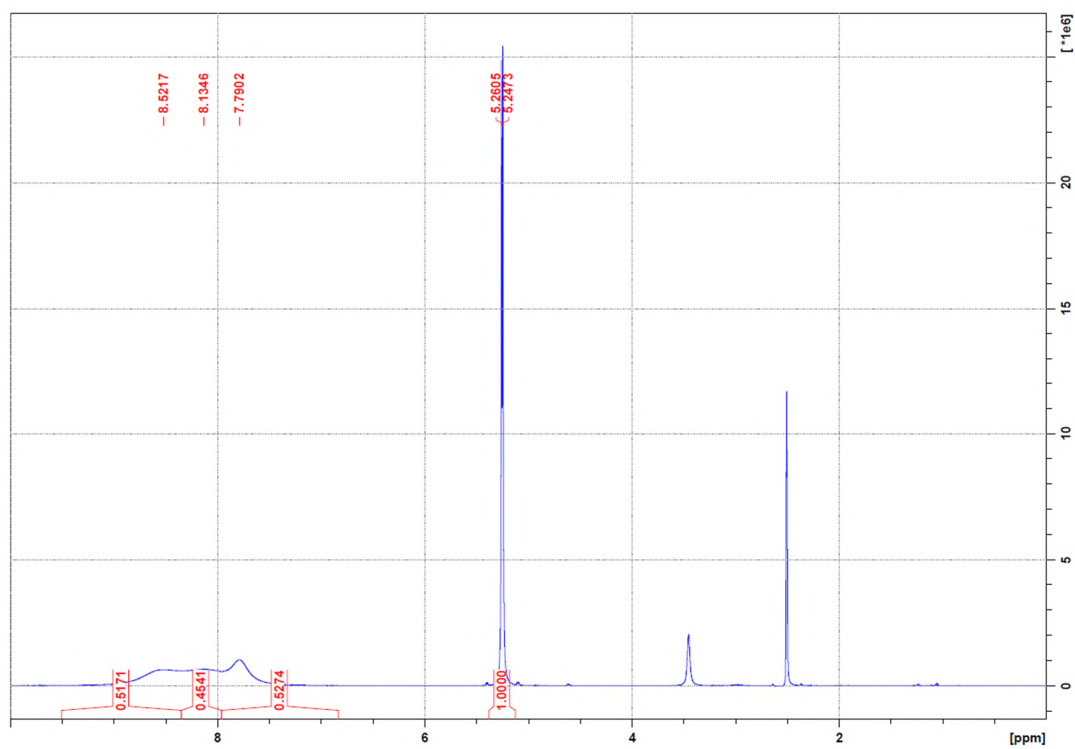
Rys. S27. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ 3-NIPNQ



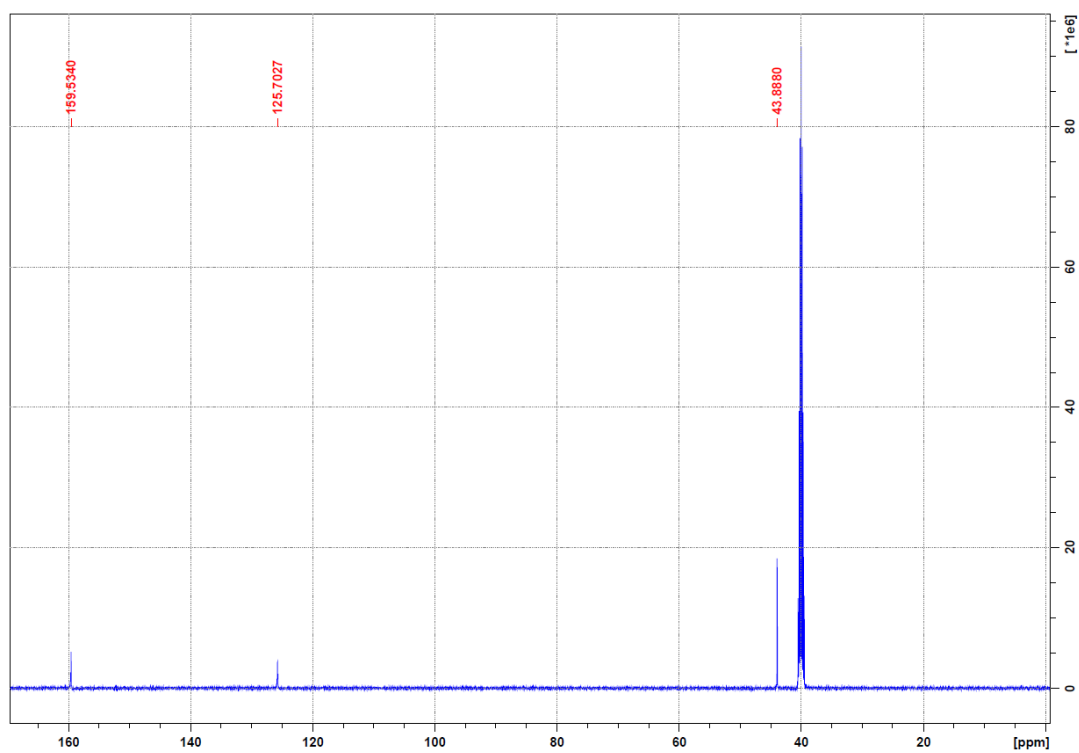
Rys. S28. Widmo ¹H-NMR HMNQ



Rys. S29. Widmo ¹³C-NMR HMNQ

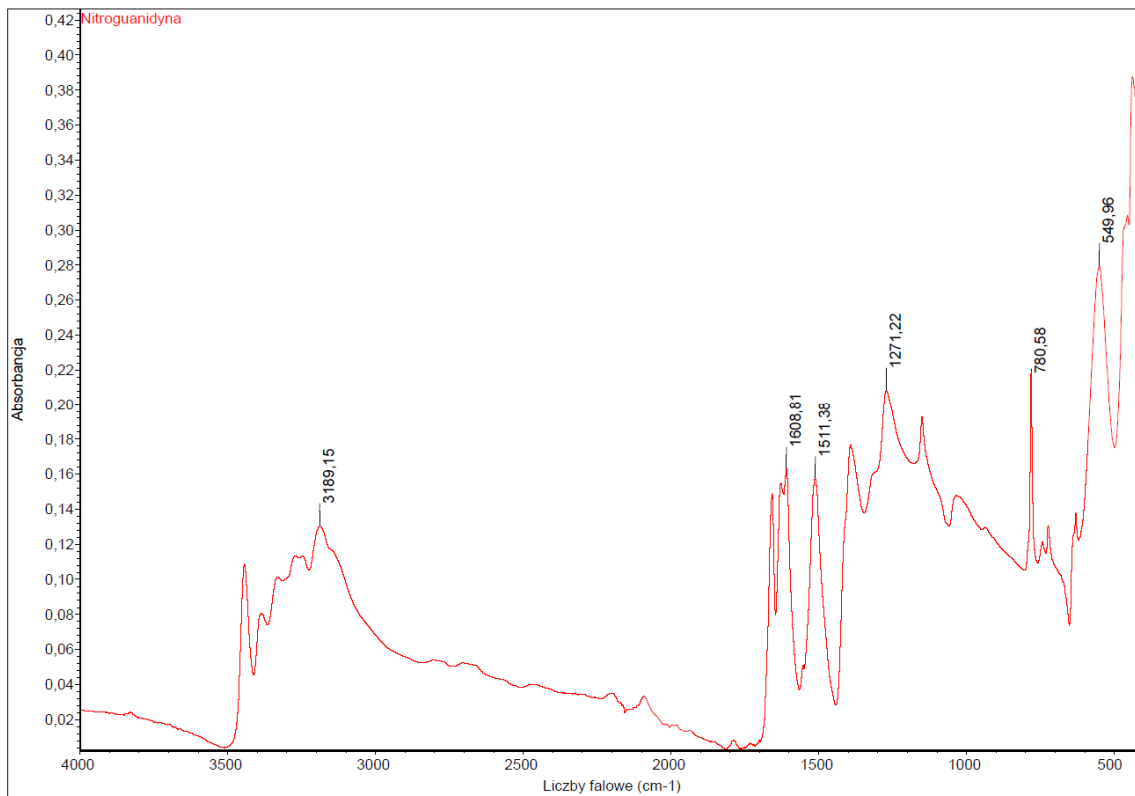


Rys. S30. Widmo $^1\text{H-NMR}$ 2,2,2-TNENQ

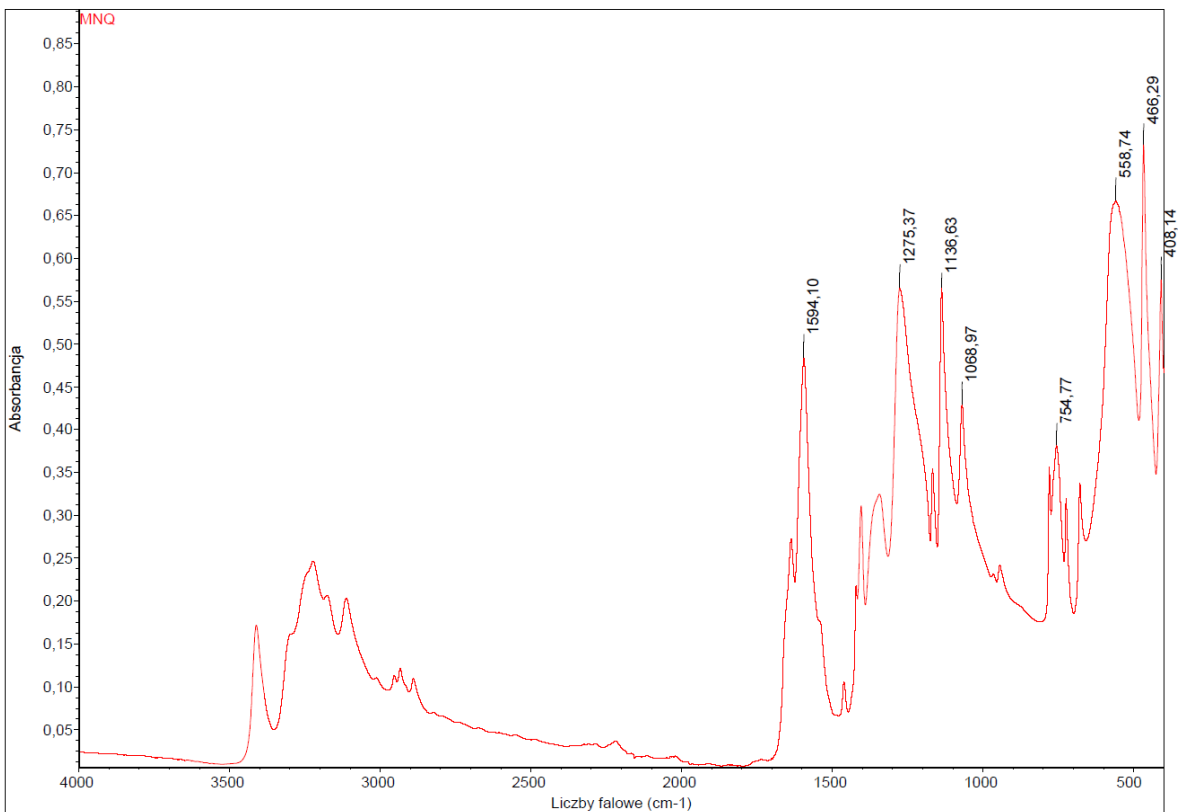


Rys. S31. Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ 2,2,2-TNENQ

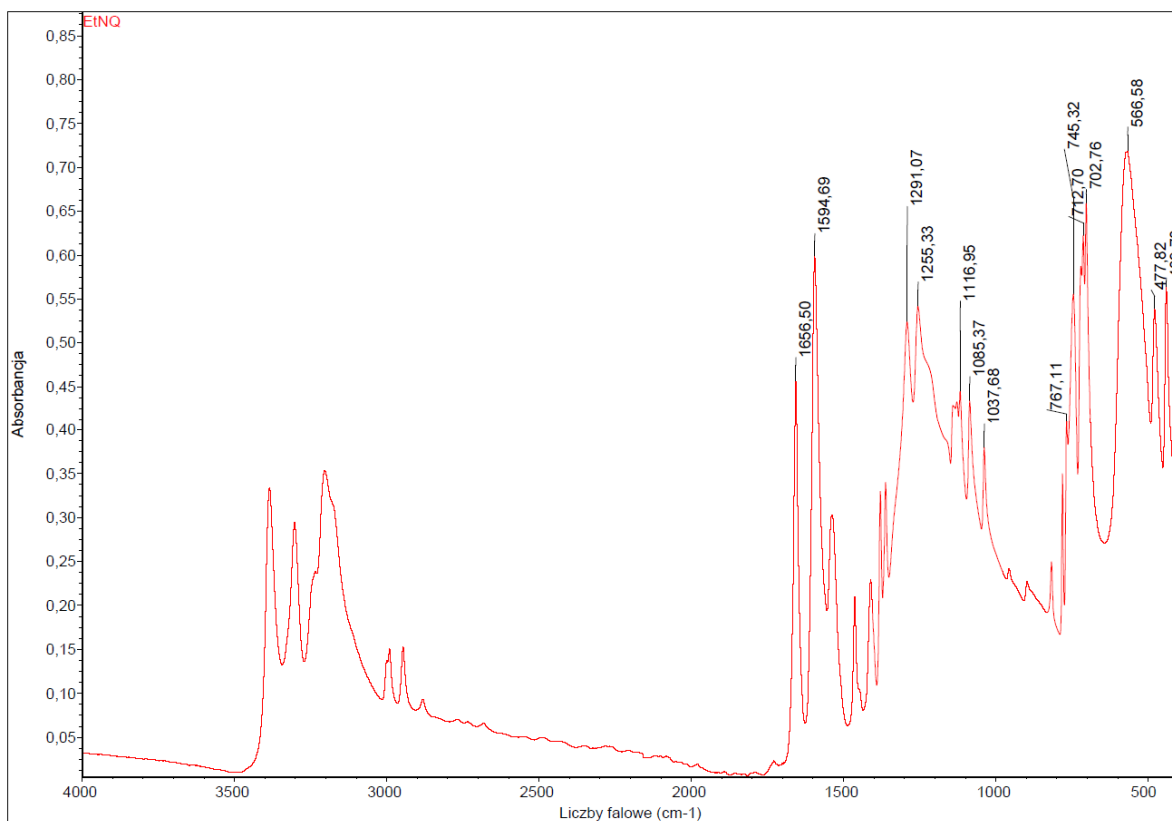
S2. Widma w podczerwieni (FTIR)



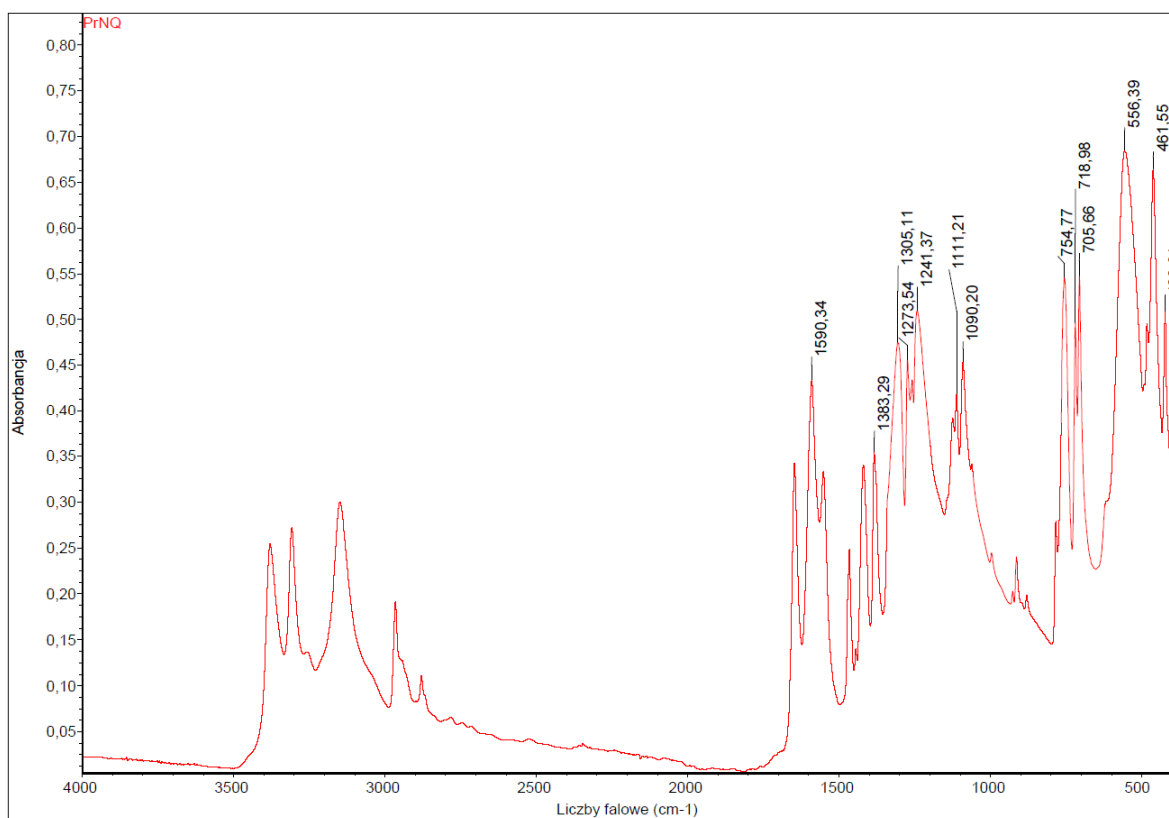
Rys. S32. Widmo FT-IR NQ



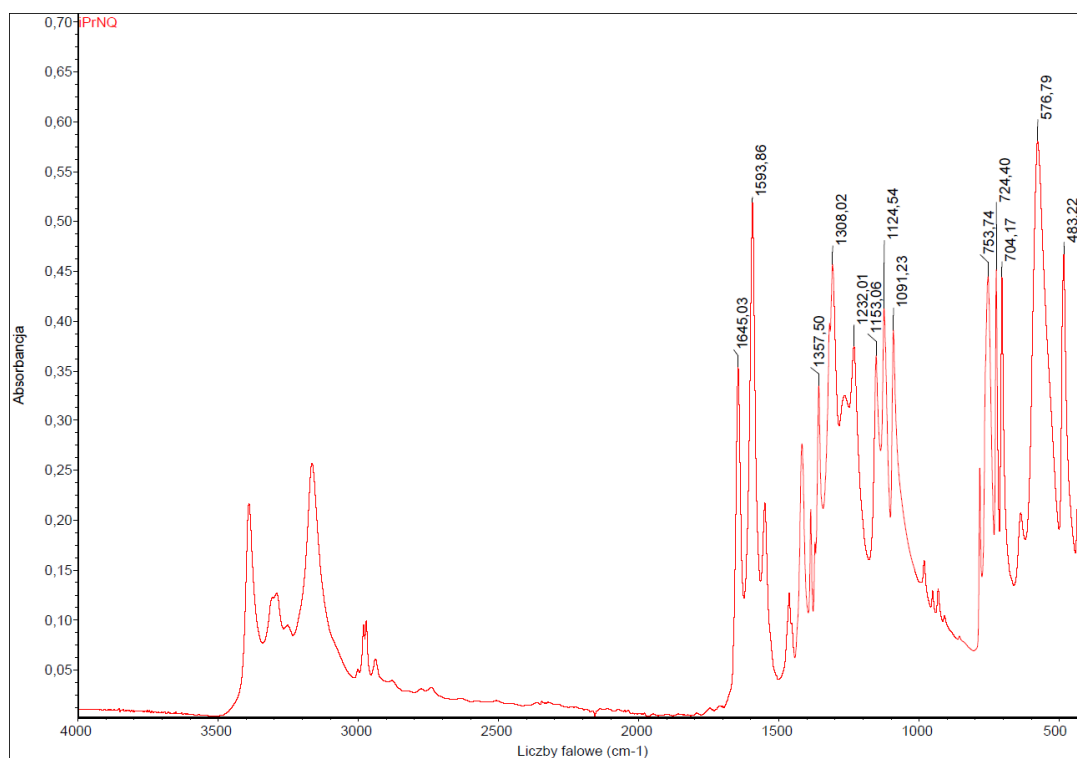
Rys. S33. Widmo FT-IR MeNQ



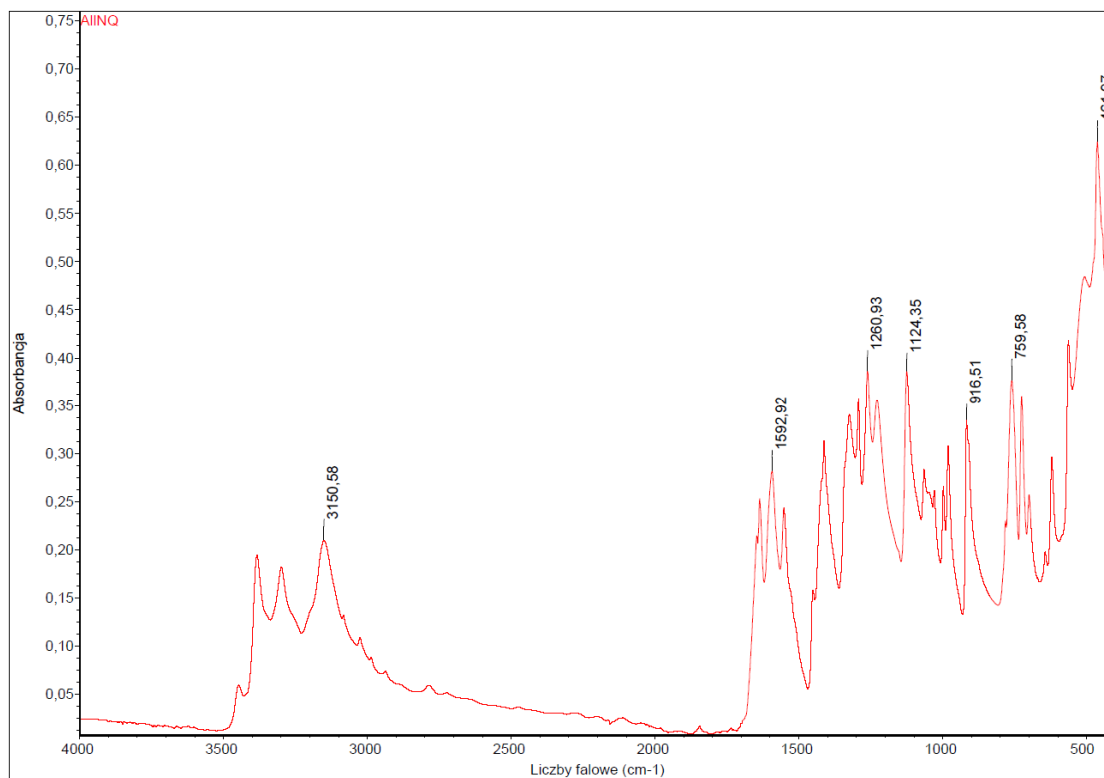
Rys. S34. Widmo FT-IR EtNQ



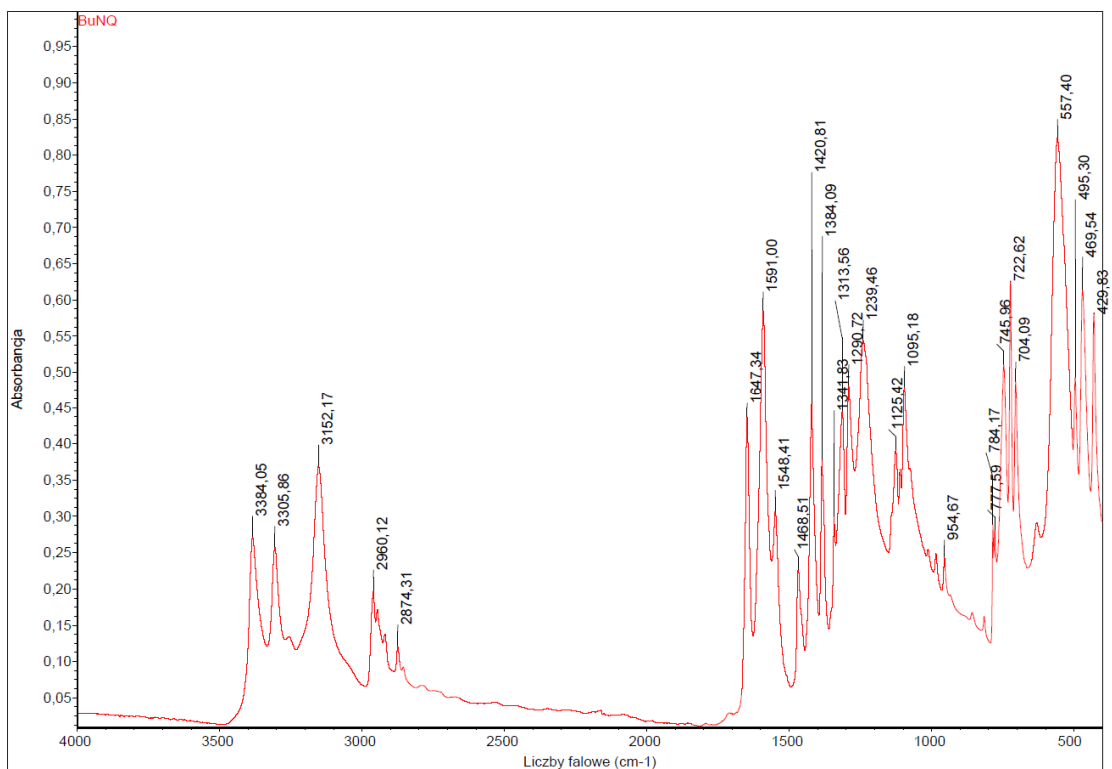
Rys. S35. Widmo FT-IR PrNQ



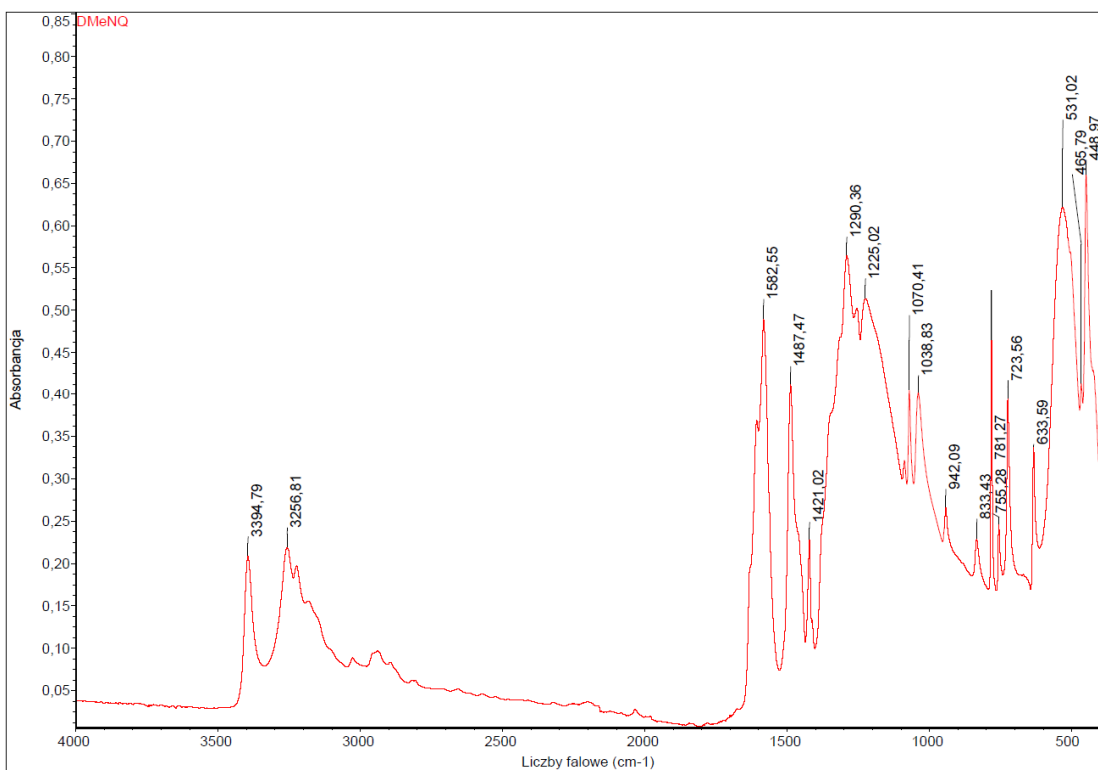
Rys. S36. Widmo FT-IR i-PrNQ



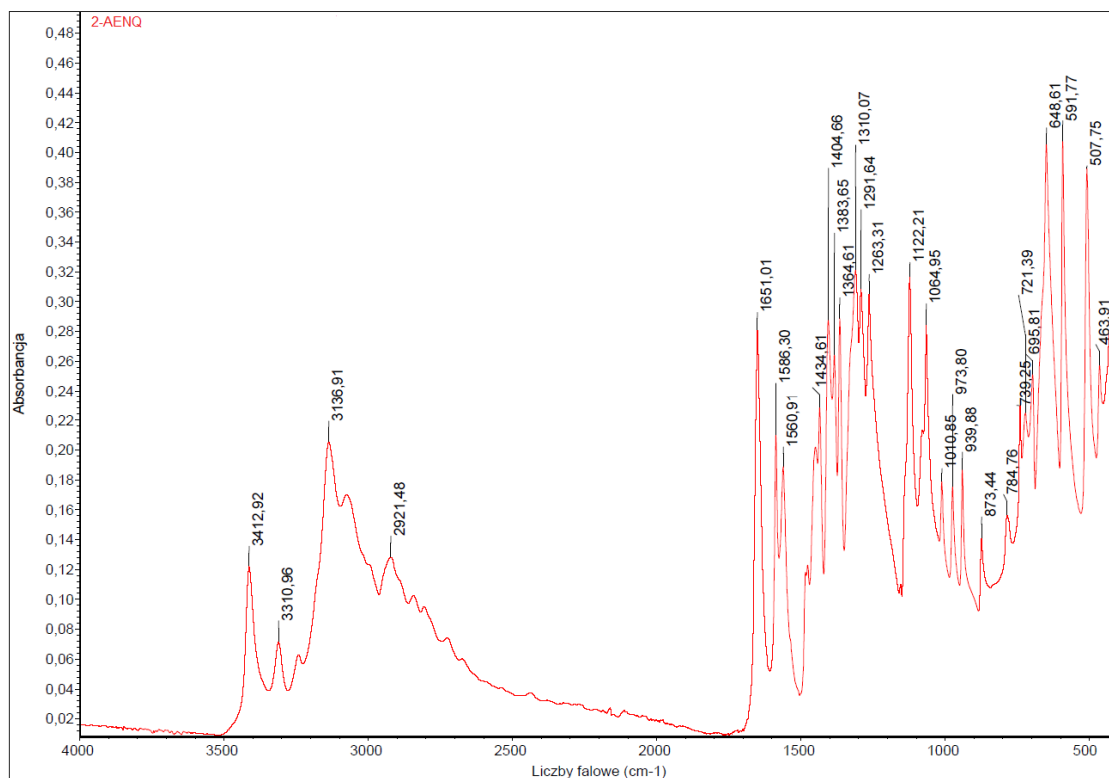
Rys. S37. Widmo FT-IR AlINQ



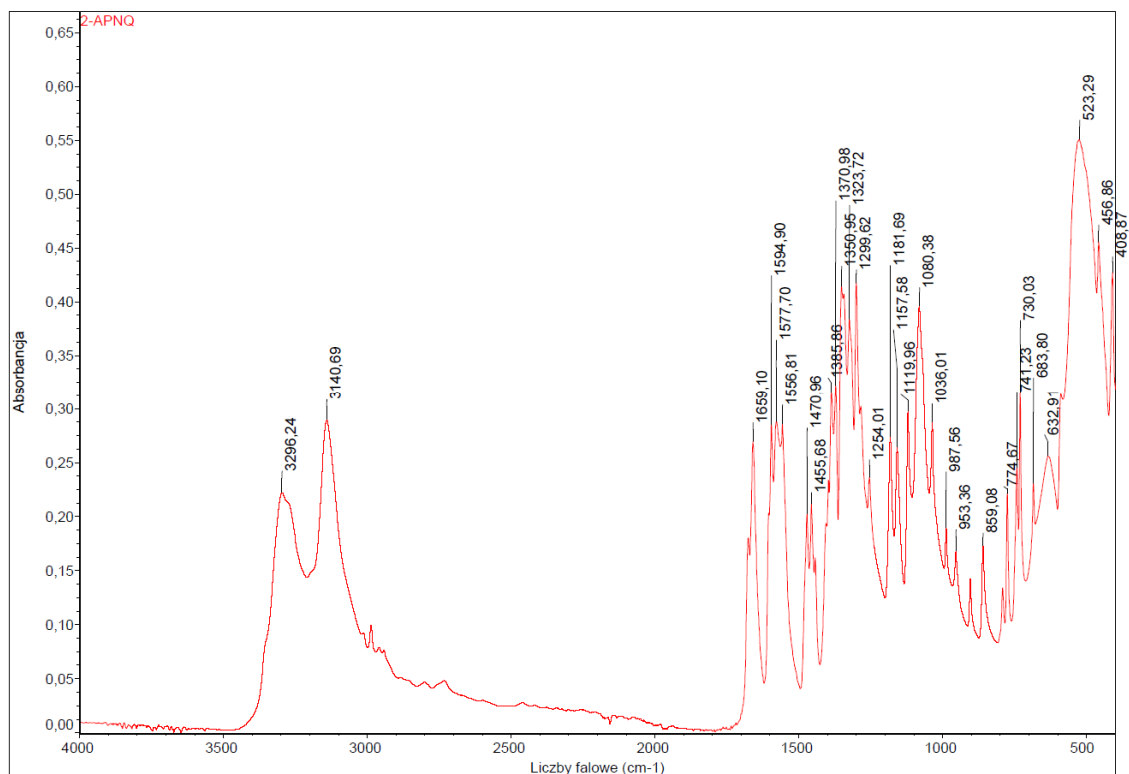
Rys. S38. Widmo FT-IR BuNQ



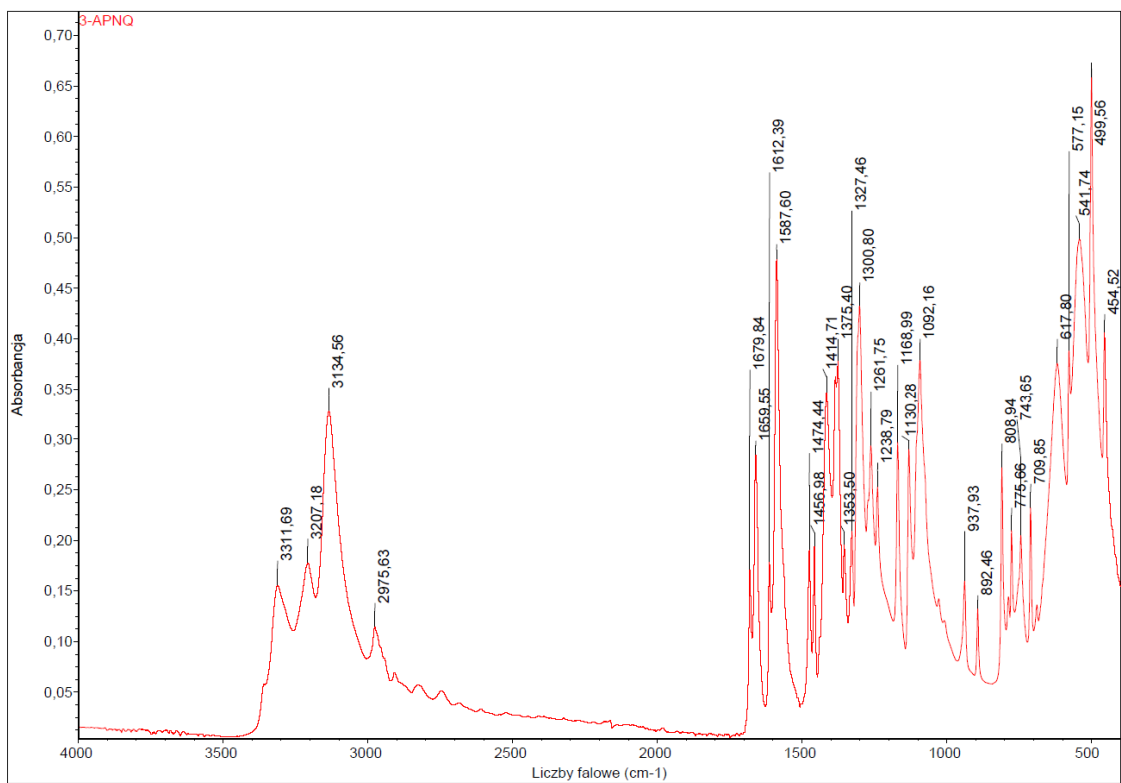
Rys. S39. Widmo FT-IR DMEnQ



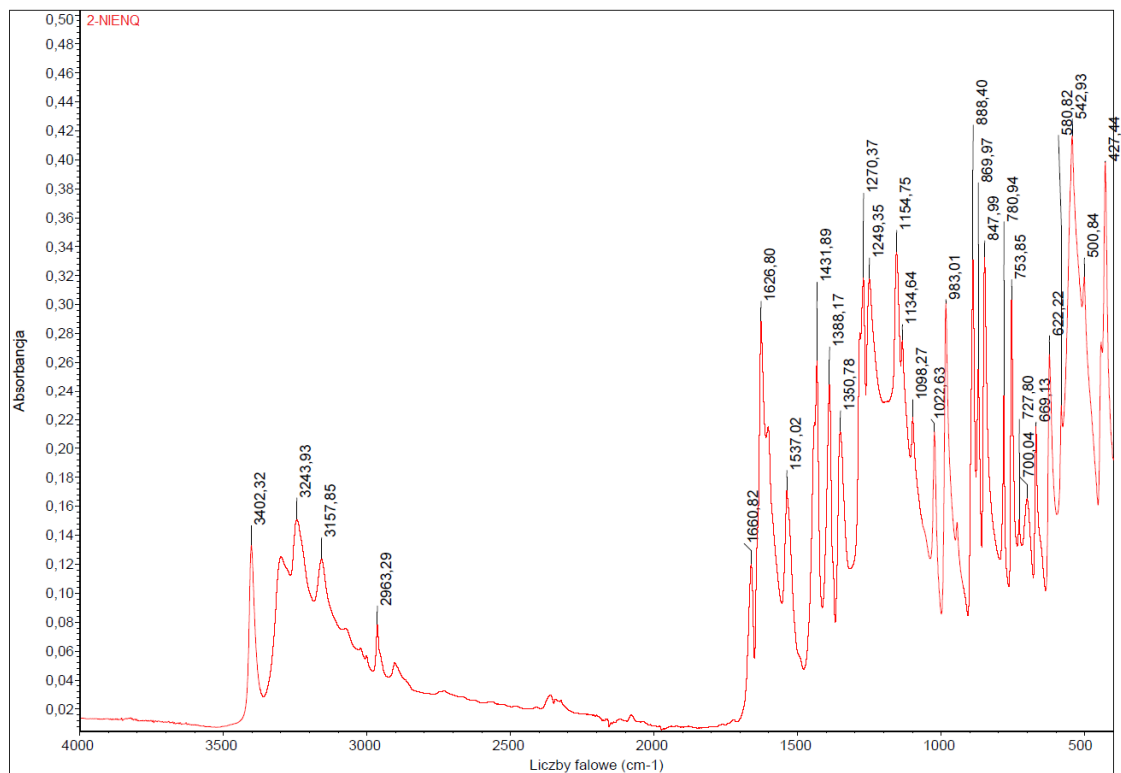
Rys. S40. Widmo FT-IR 2-AENQ



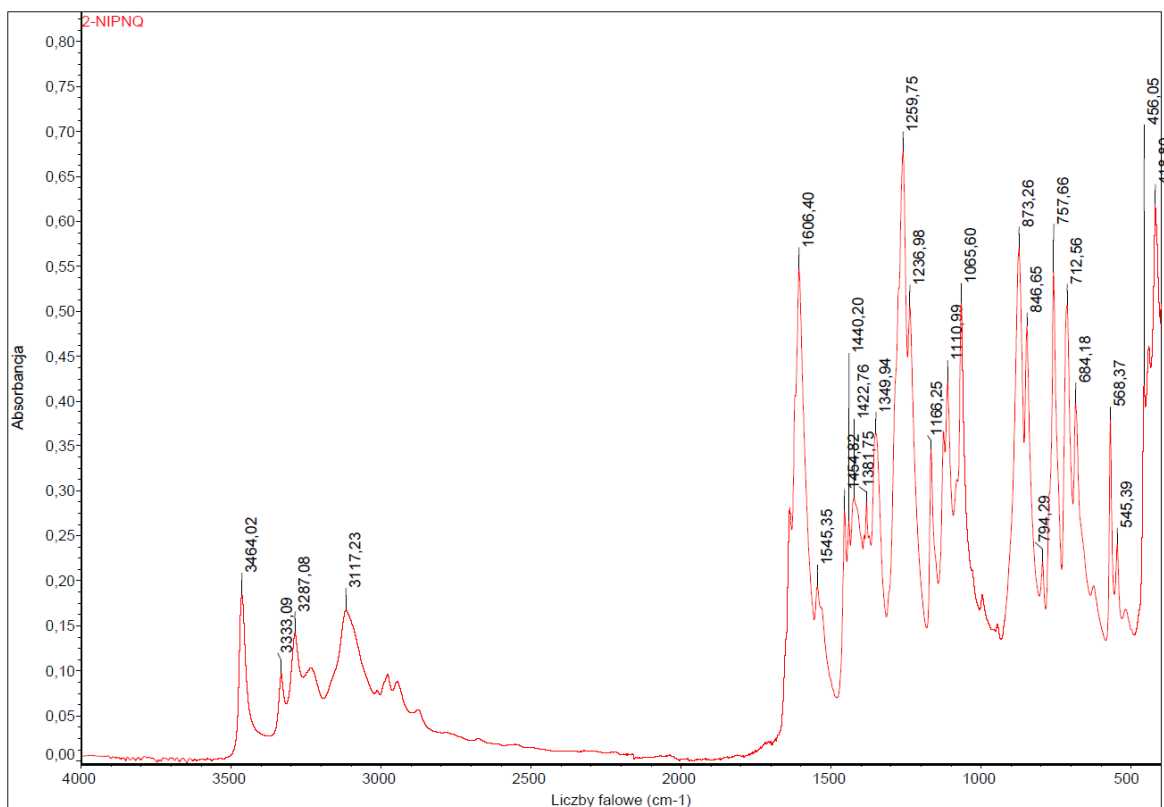
Rys. S41. Widmo FT-IR 2-APNQ



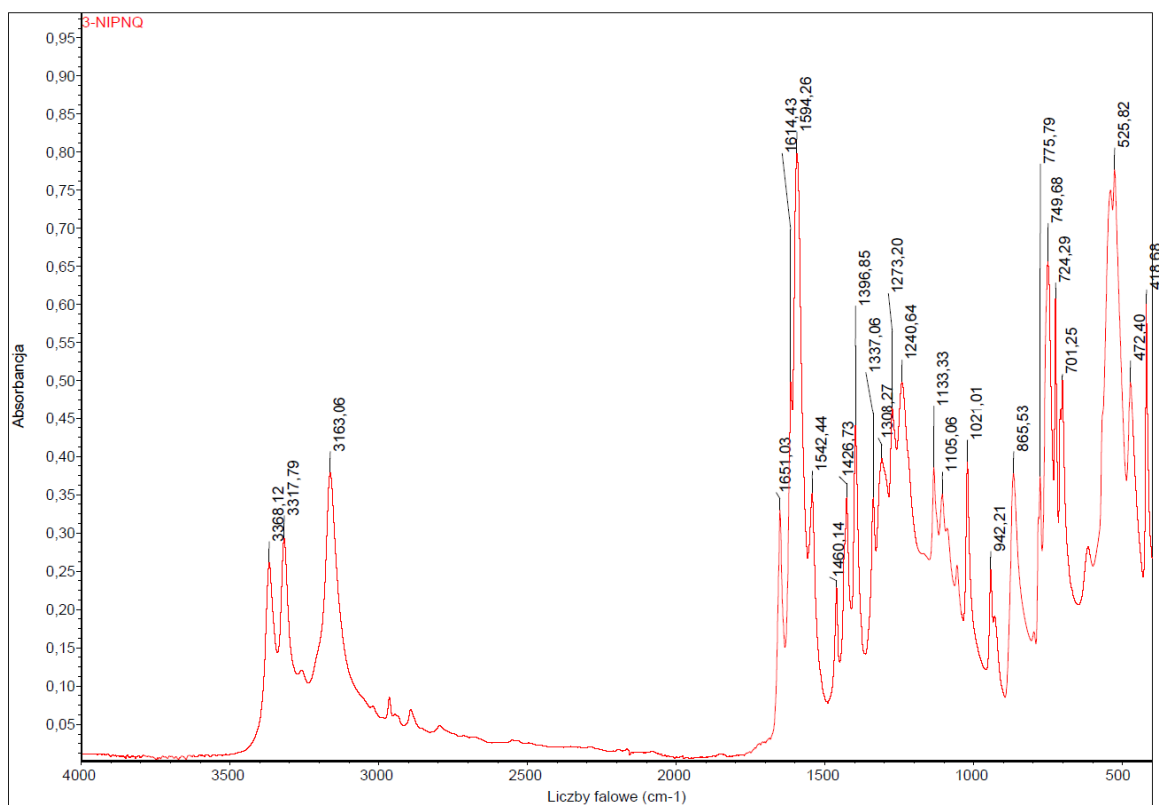
Rys. S42. Widmo FT-IR 3-APNQ



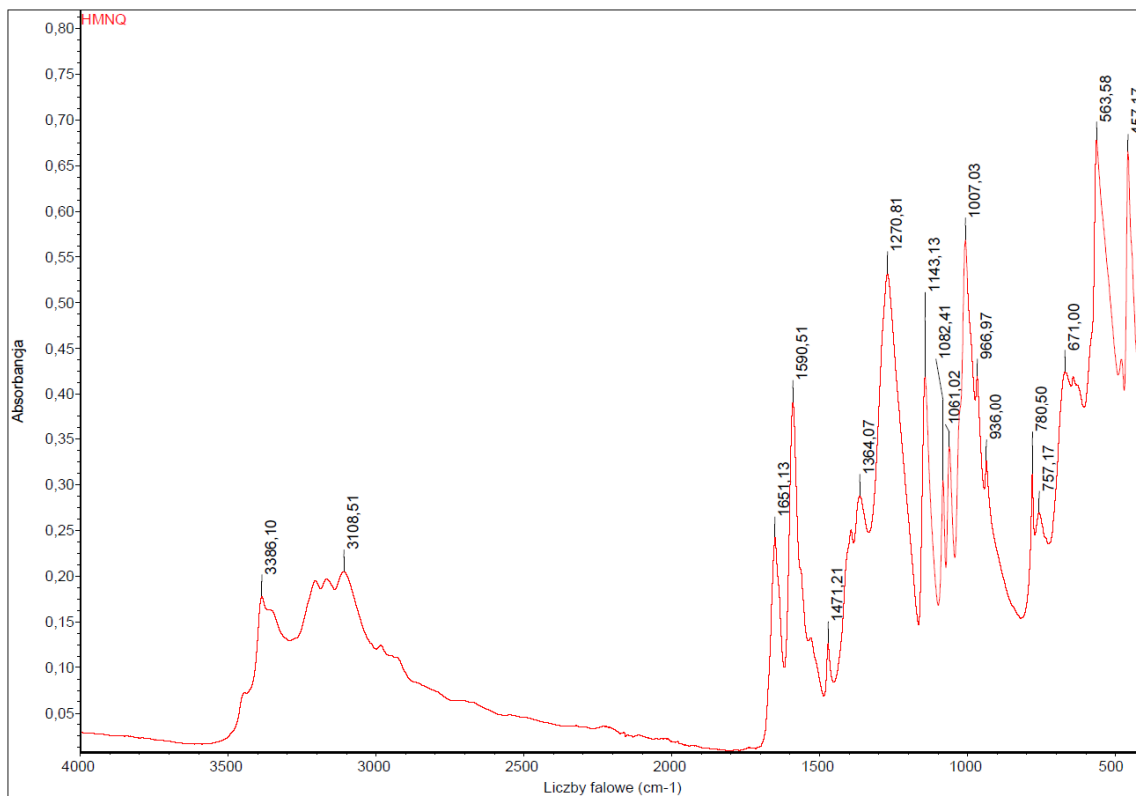
Rys. S43. Widmo FT-IR 2-NIENQ



Rys. S44. Widmo FT-IR 2-NIPNQ

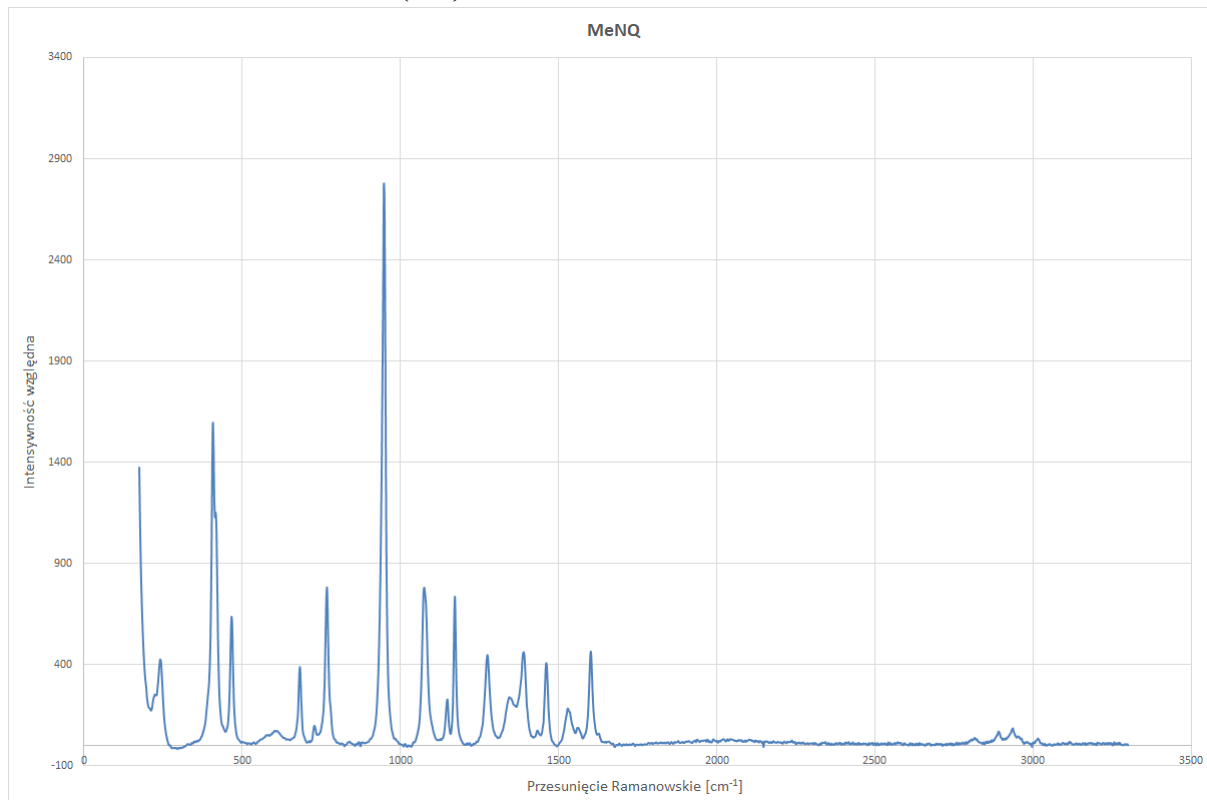


Rys. S45. Widmo FT-IR 3-NIPNQ

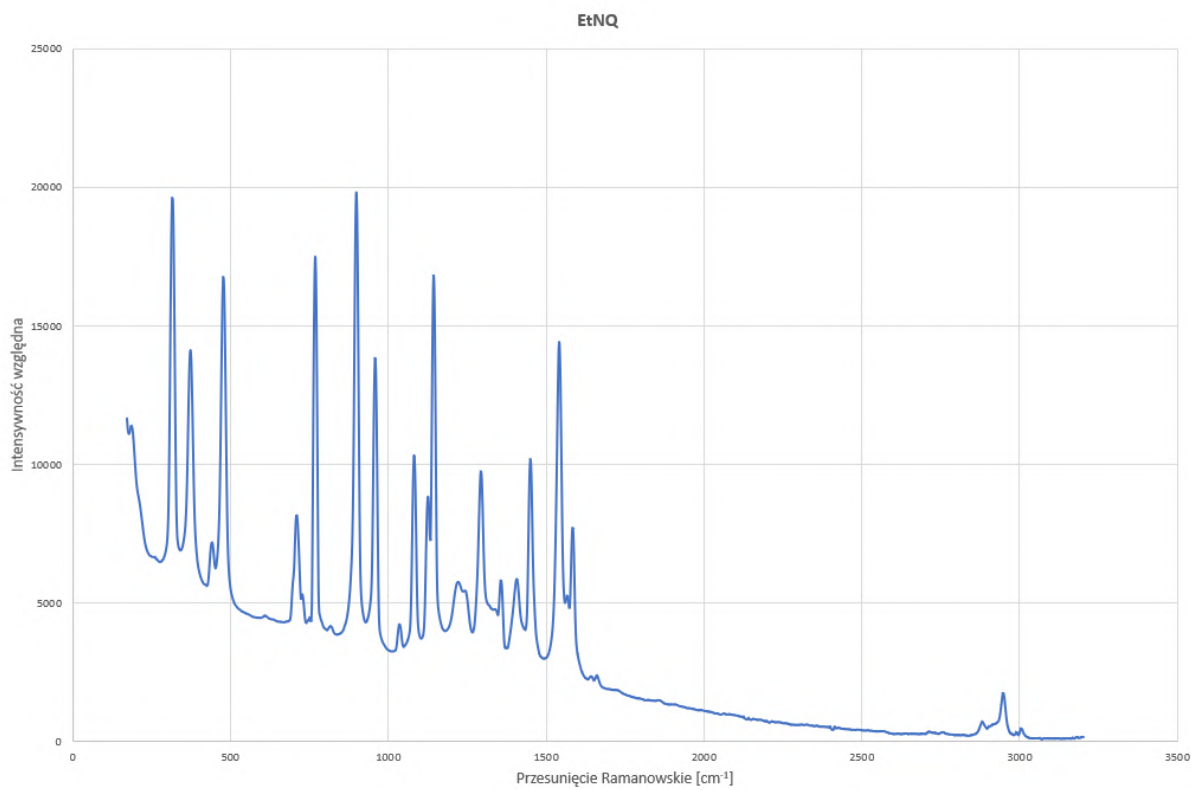


Rys. S46. Widmo FT-IR HMNQ

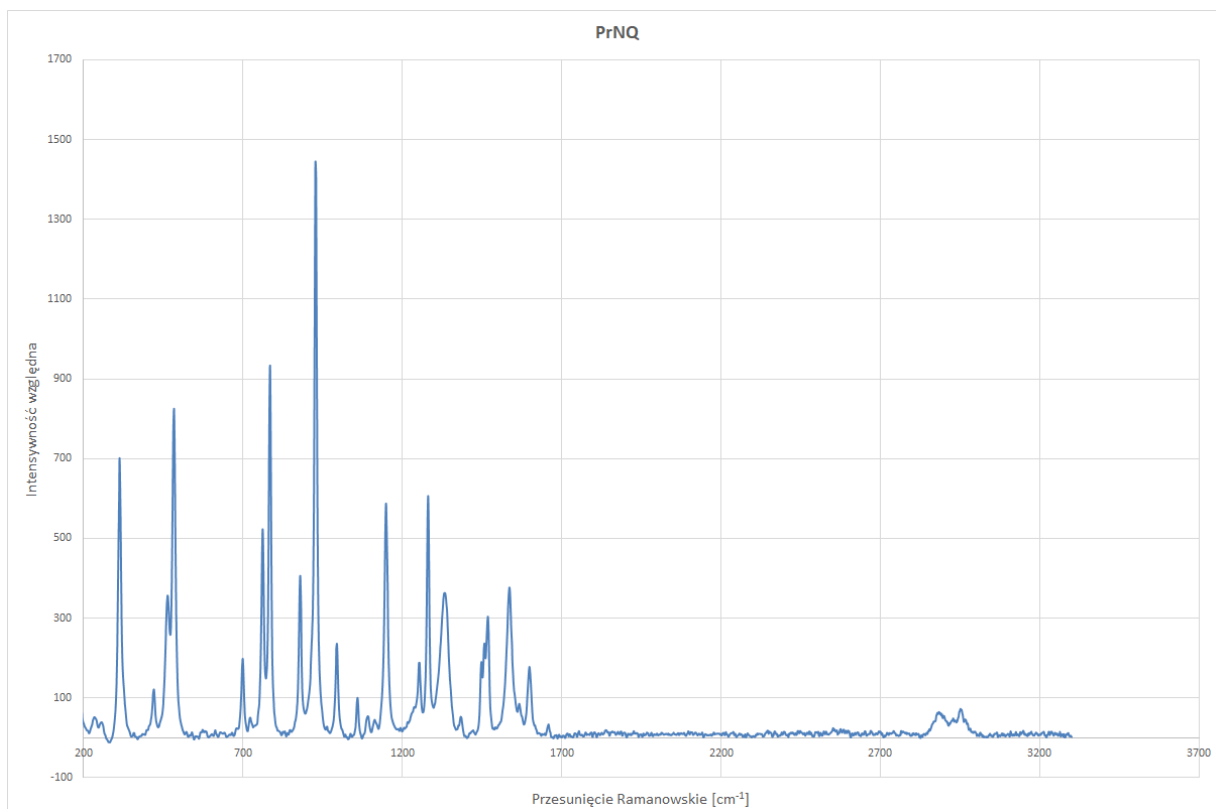
S3. Widma Ramanowskie (SR)



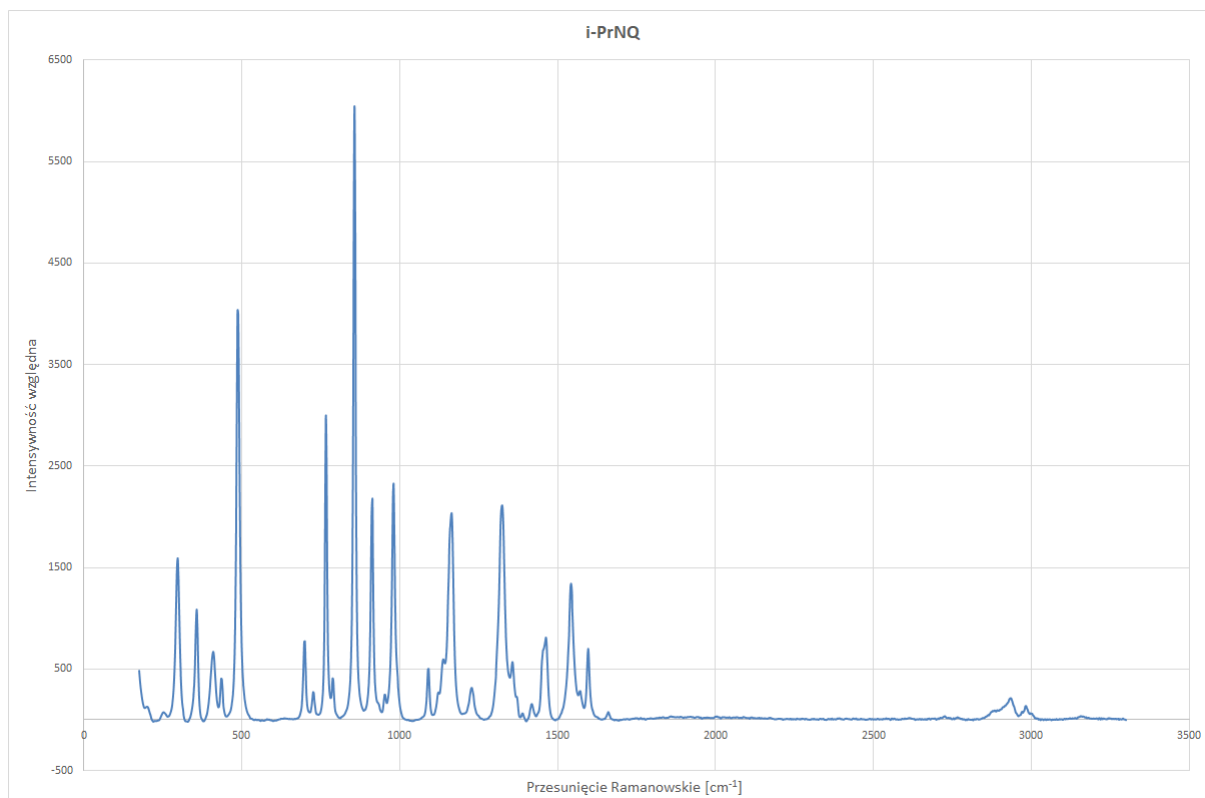
Rys. S47. Widmo ramanowskie MeNQ



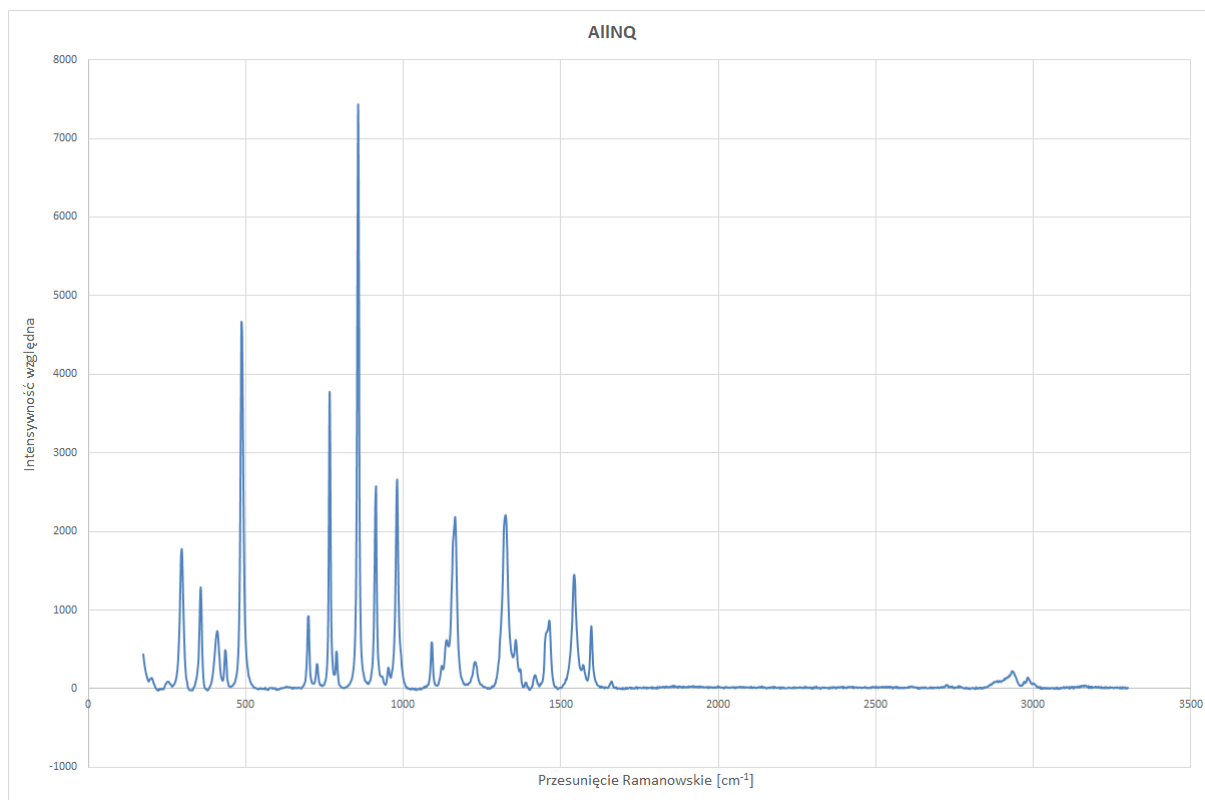
Rys. S48. Widmo ramanowskie EtNQ



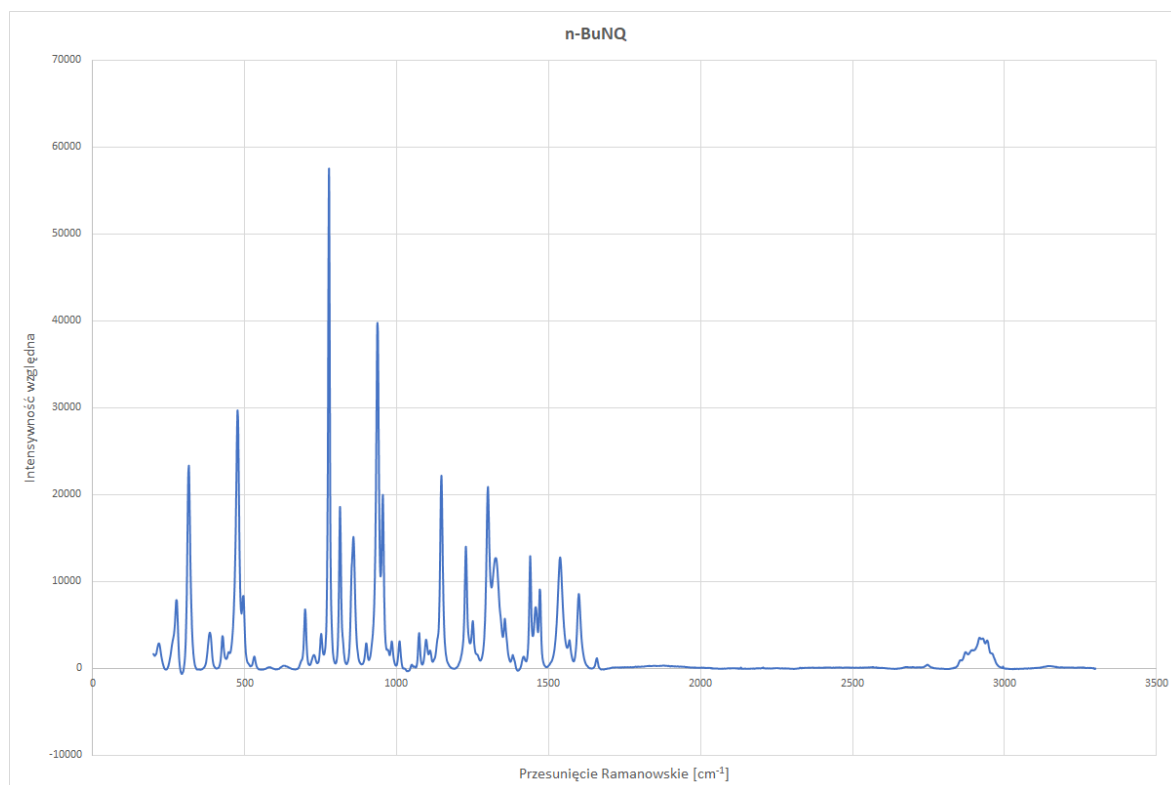
Rys. S49. Widmo ramanowskie PrNQ



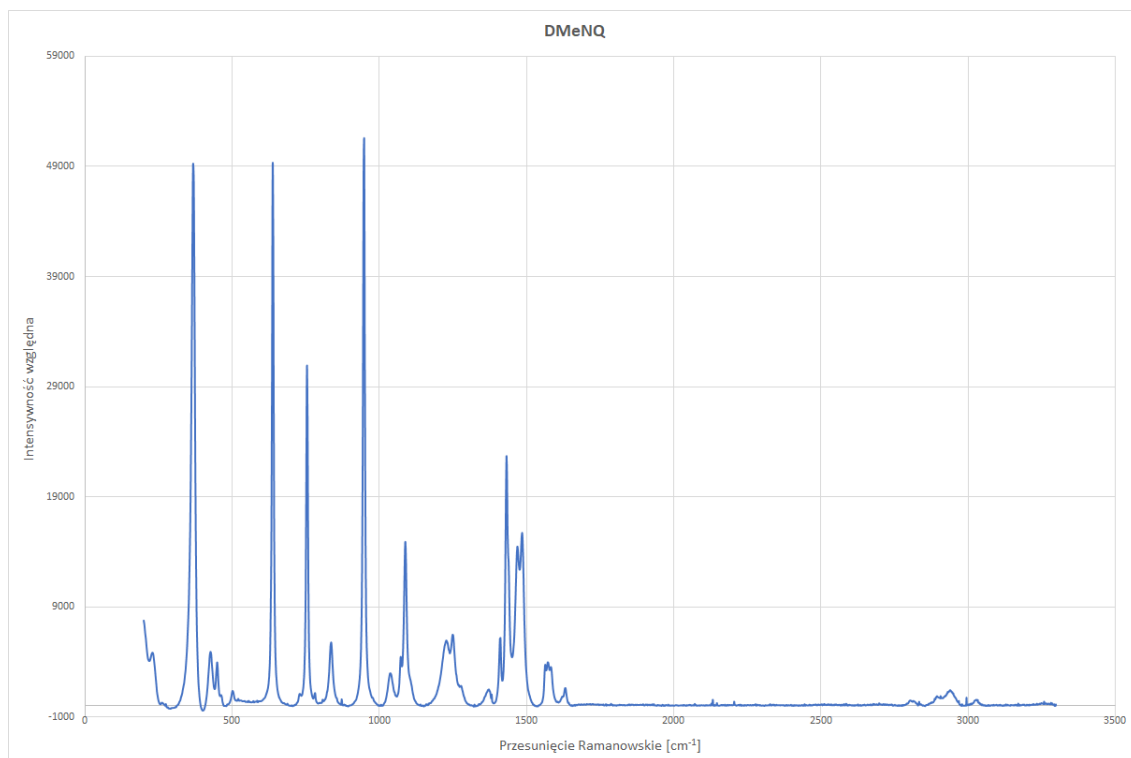
Rys. S50. Widmo ramanowskie i-PrNQ



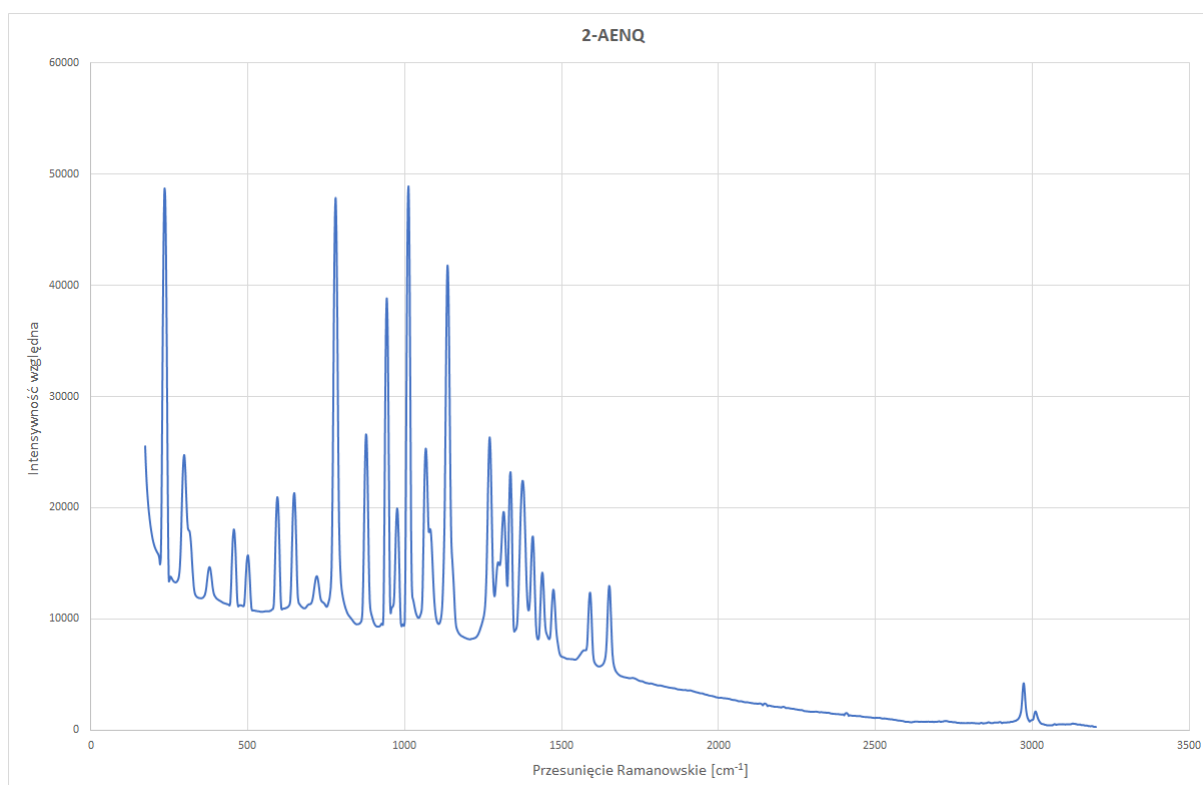
Rys. S51. Widmo ramanowskie AIINQ



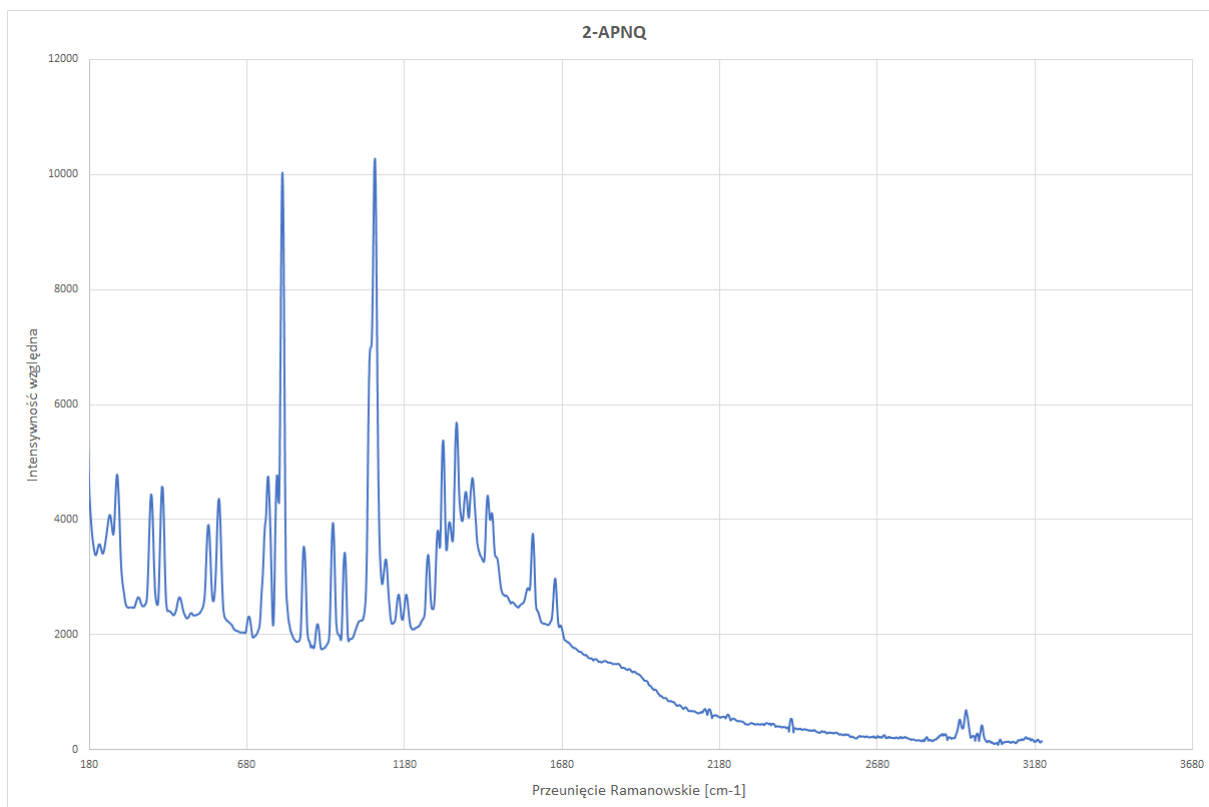
Rys. S52. Widmo ramanowskie n-BuNQ



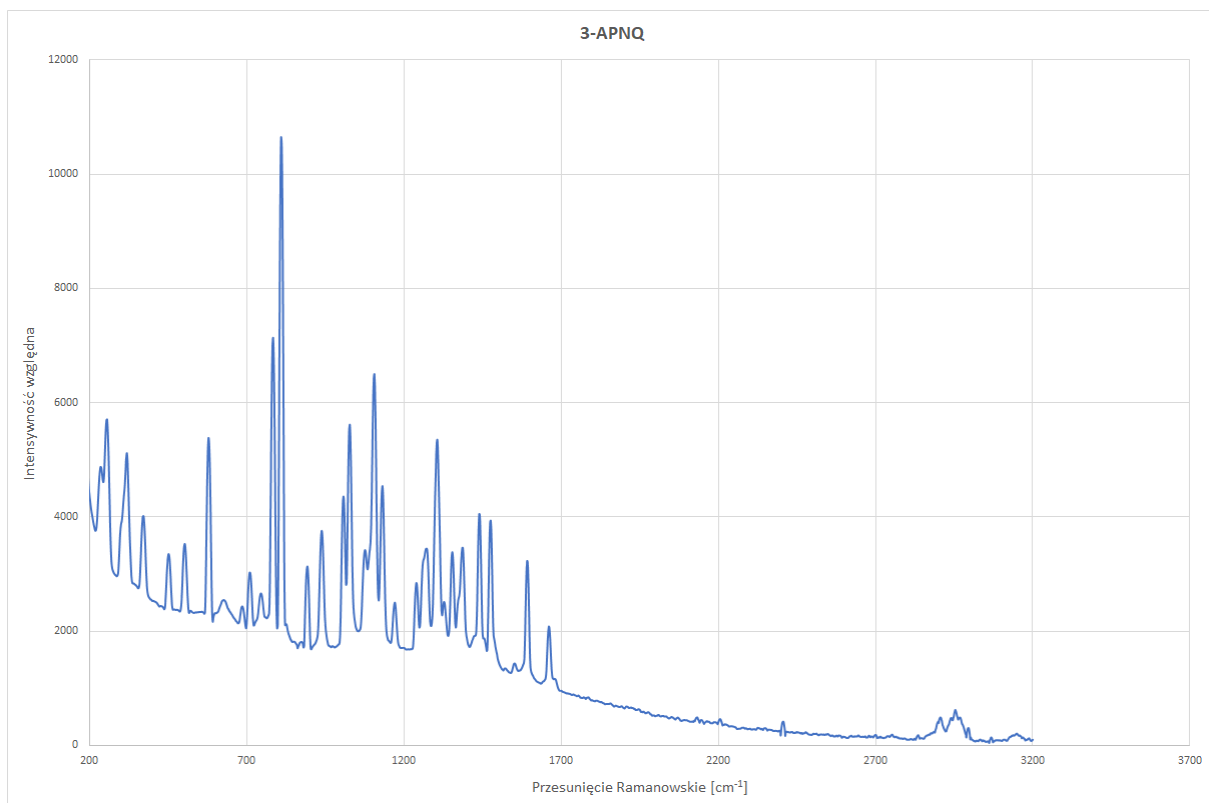
Rys. S53. Widmo ramanowskie DMeNQ



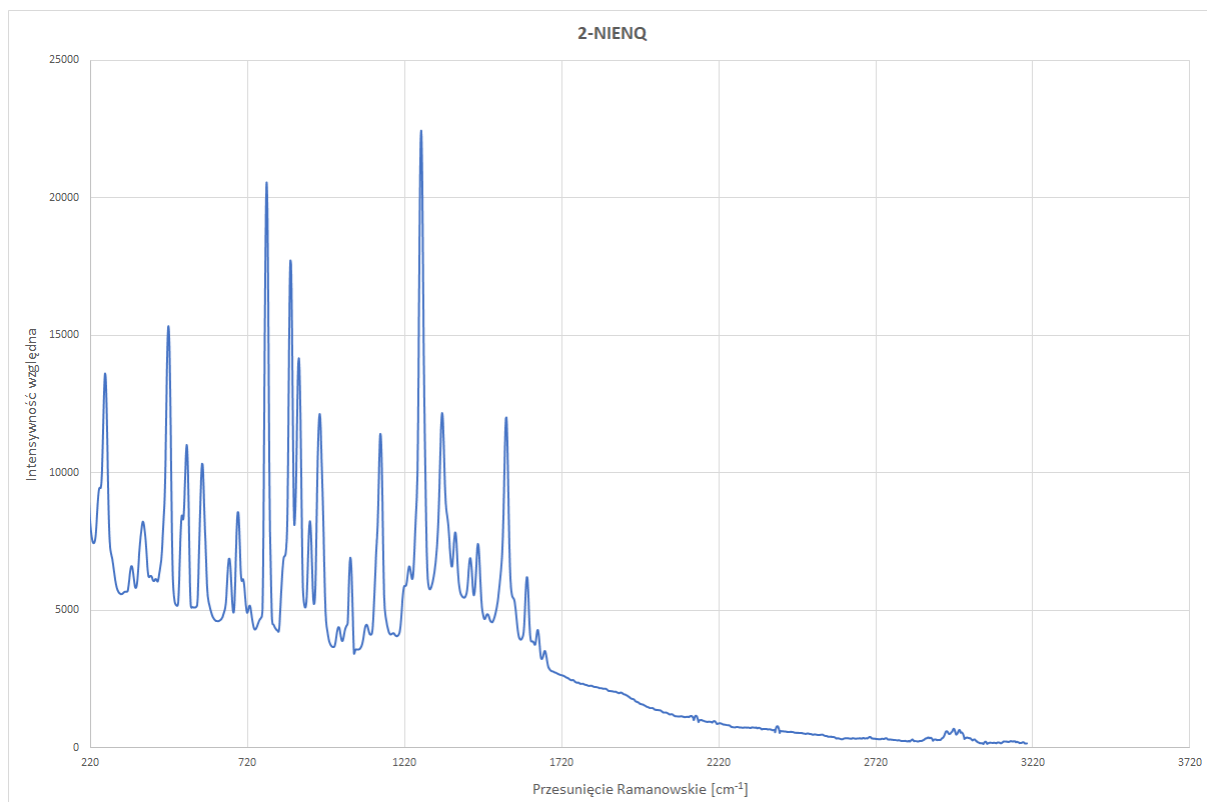
Rys. S54. Widmo ramanowskie 2-AENQ



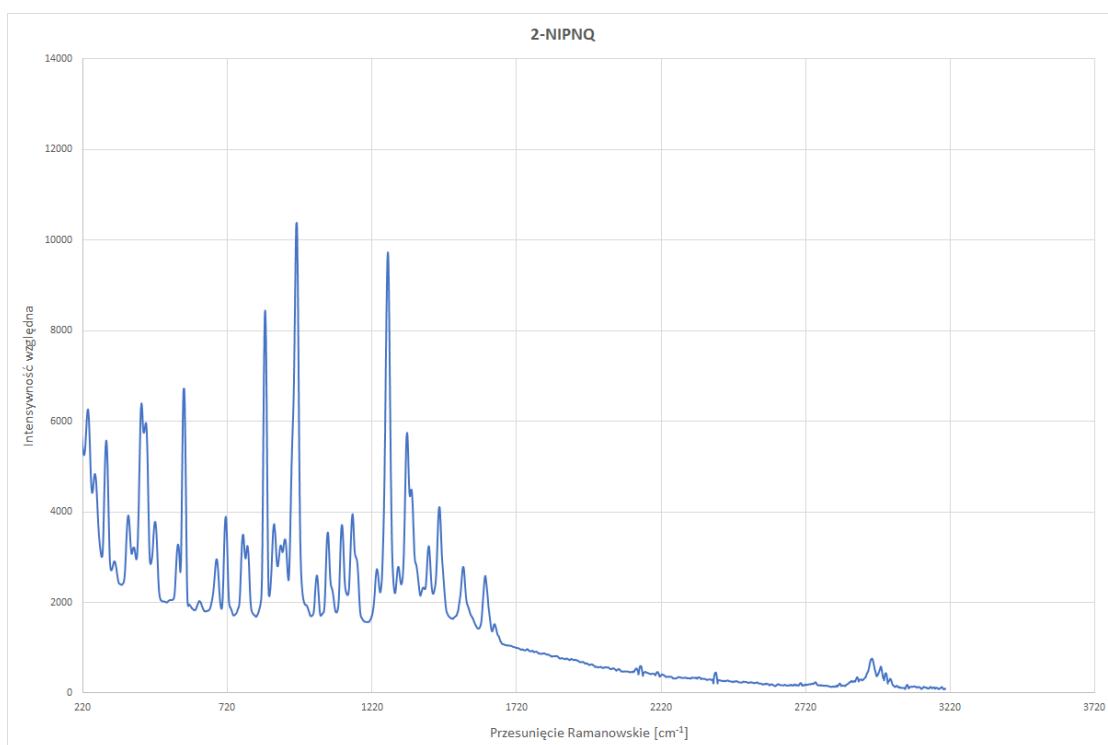
Rys. S55. Widmo ramanowskie 2-APNQ



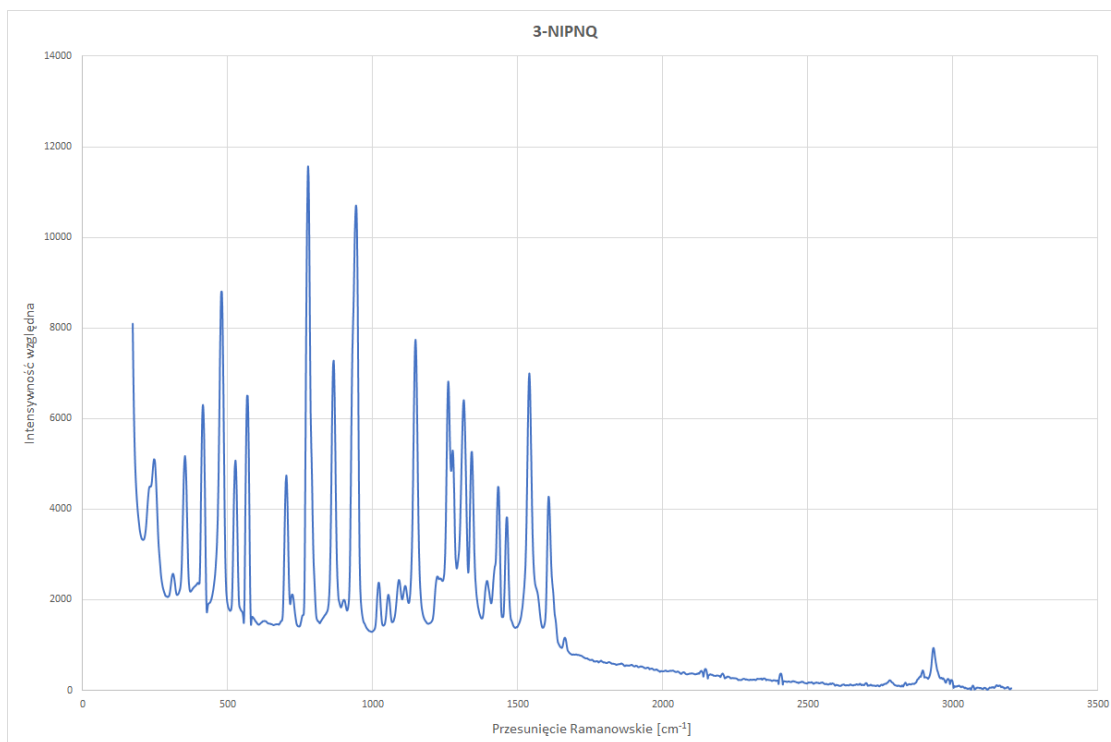
Rys. S56. Widmo ramanowskie 3-APNQ



Rys. S57. Widmo ramanowskie 2-NIENQ

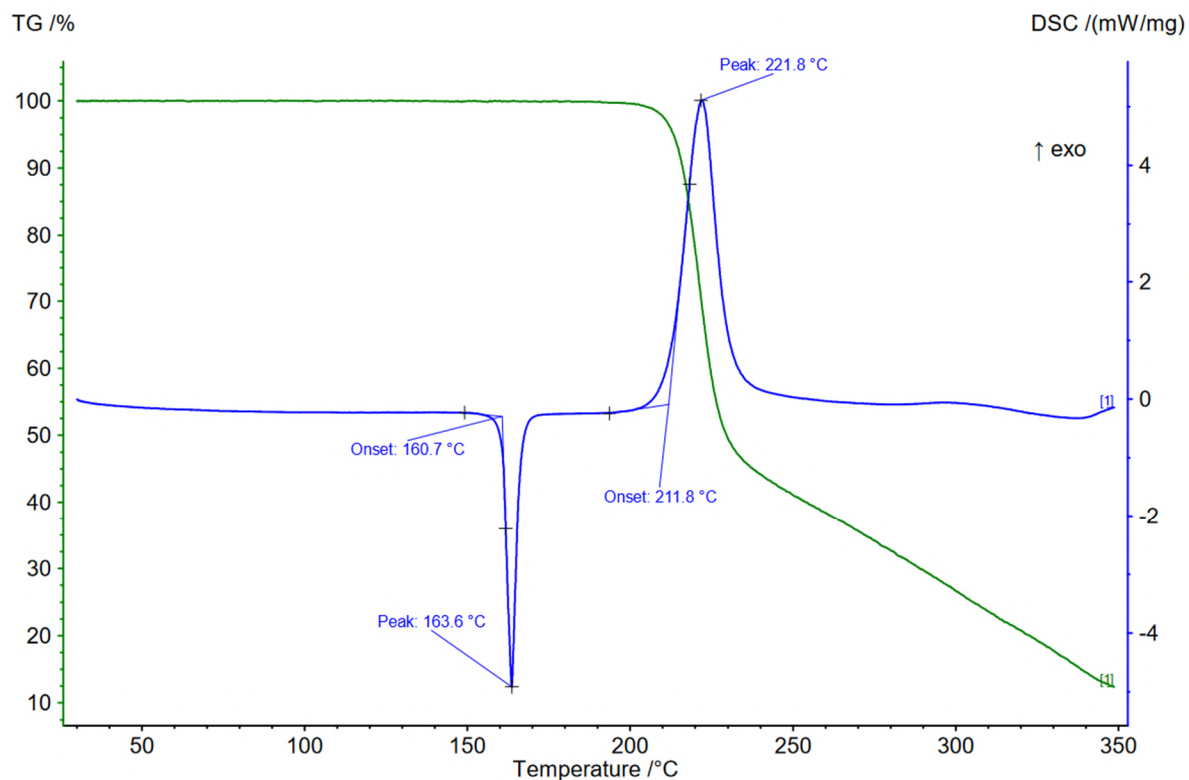


Rys. S58. Widmo ramanowskie 2-NIPNQ

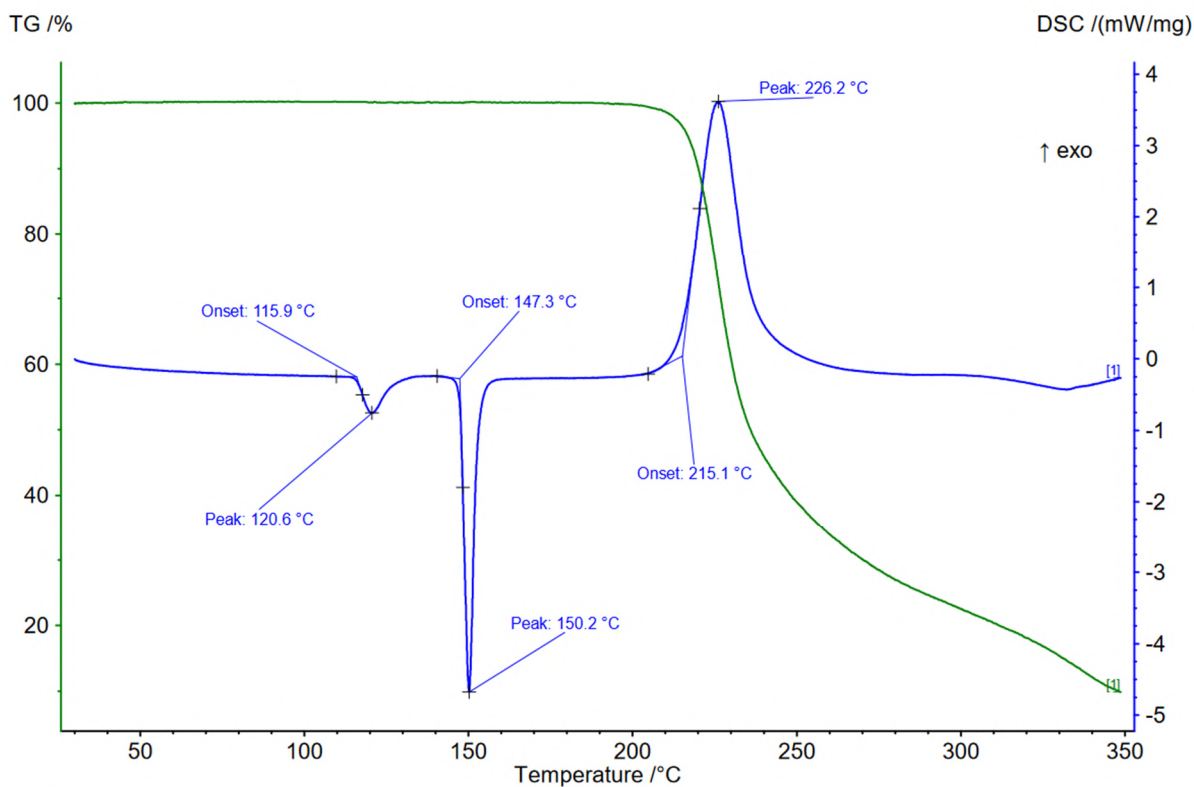


Rys. S59. Widmo ramanowskie 3-NIPNQ

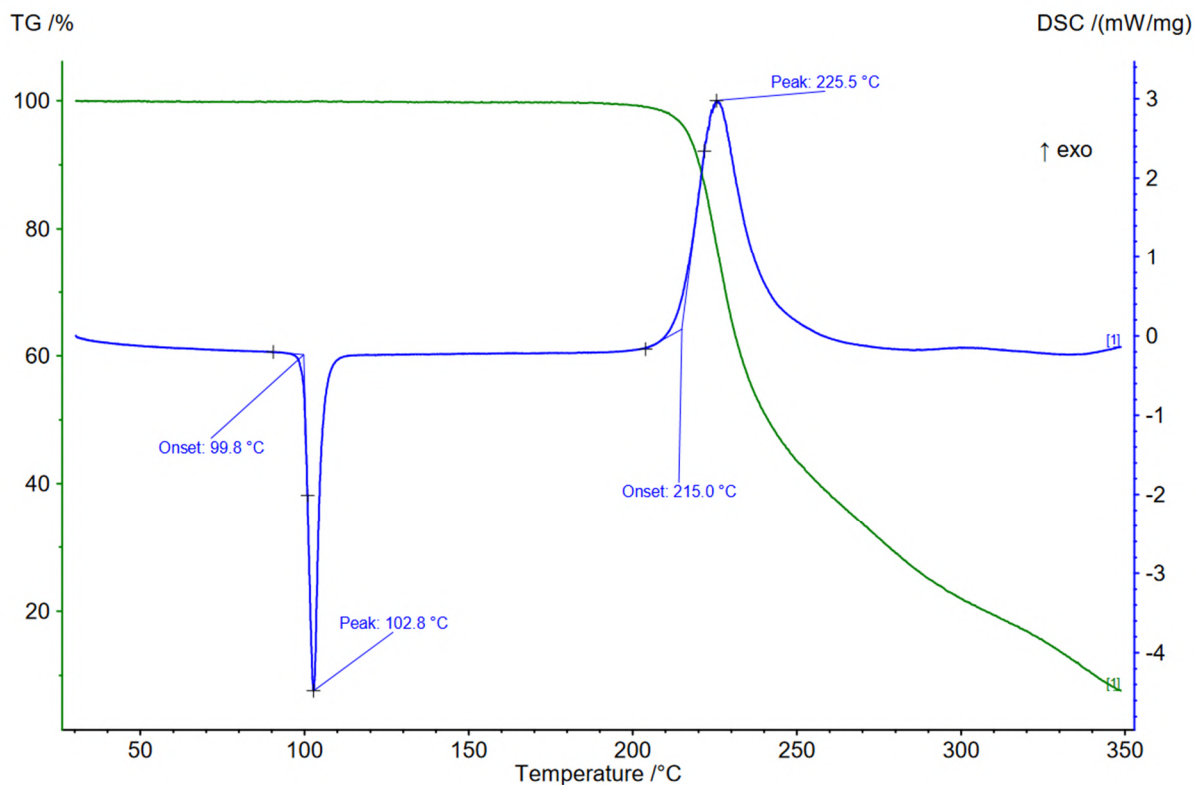
S4. Termograwimetria sprzężona ze skaningową kalorymetrią różnicową (TG/DSC)



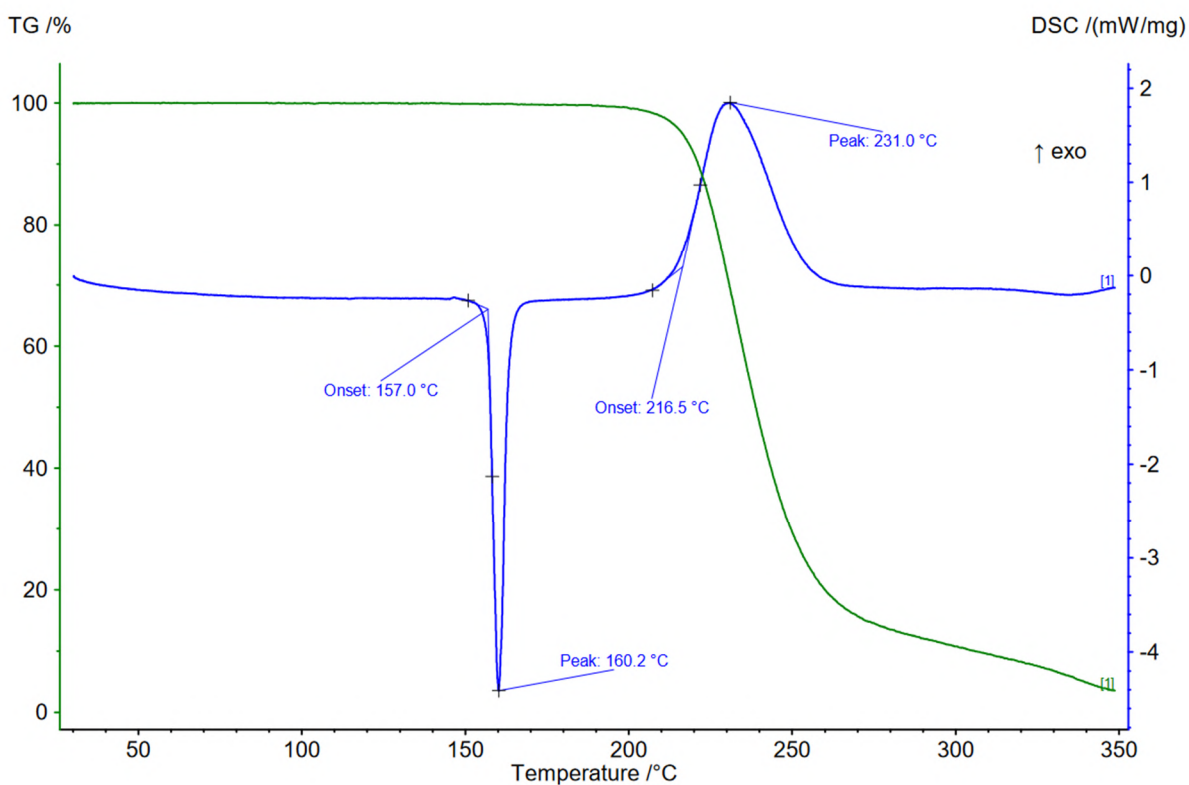
Rys. S60. Termogram TG/DSC MeNQ



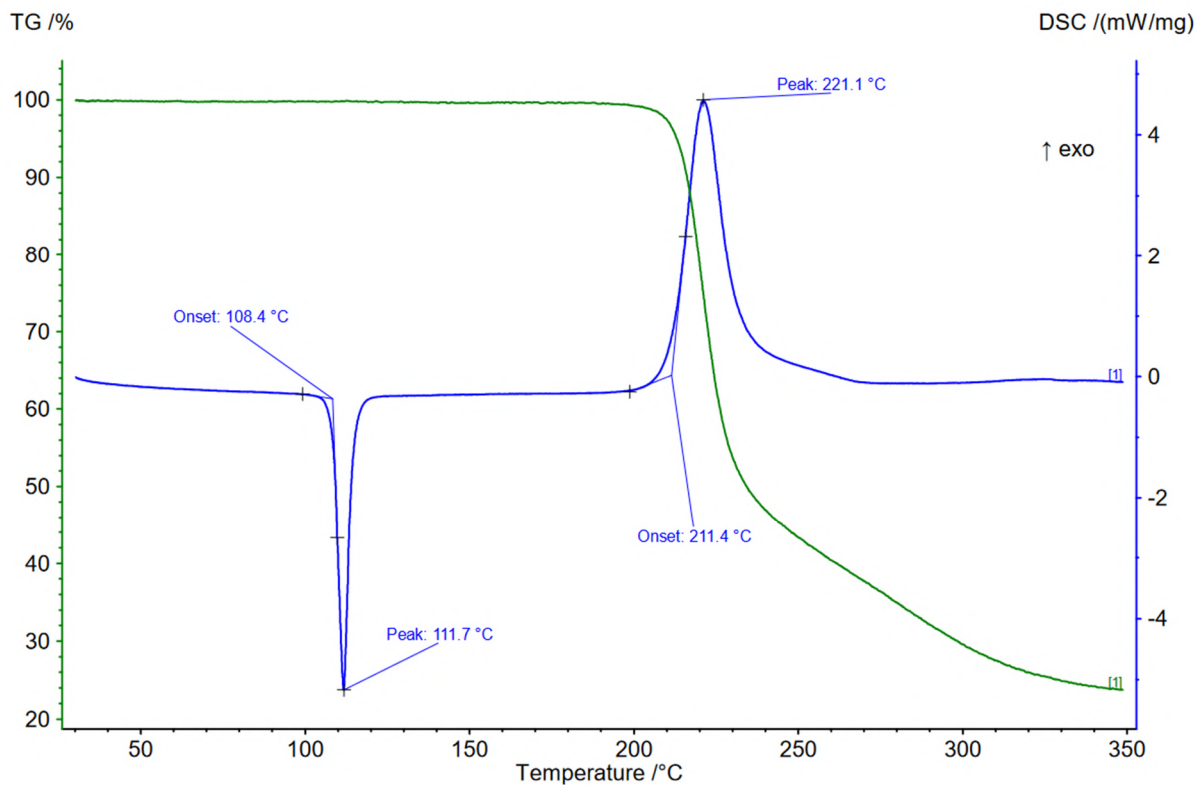
Rys. S61. Termogram TG/DSC EtNQ



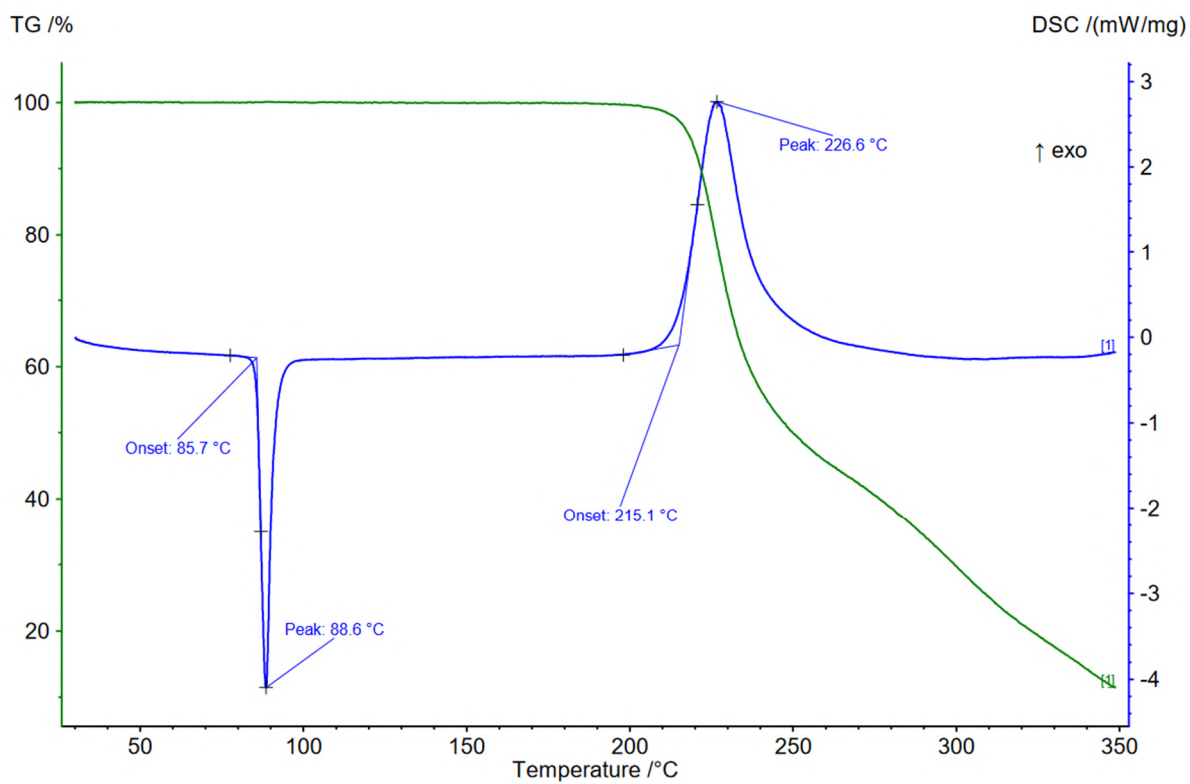
Rys. S62. Termogram TG/DSC PrNQ



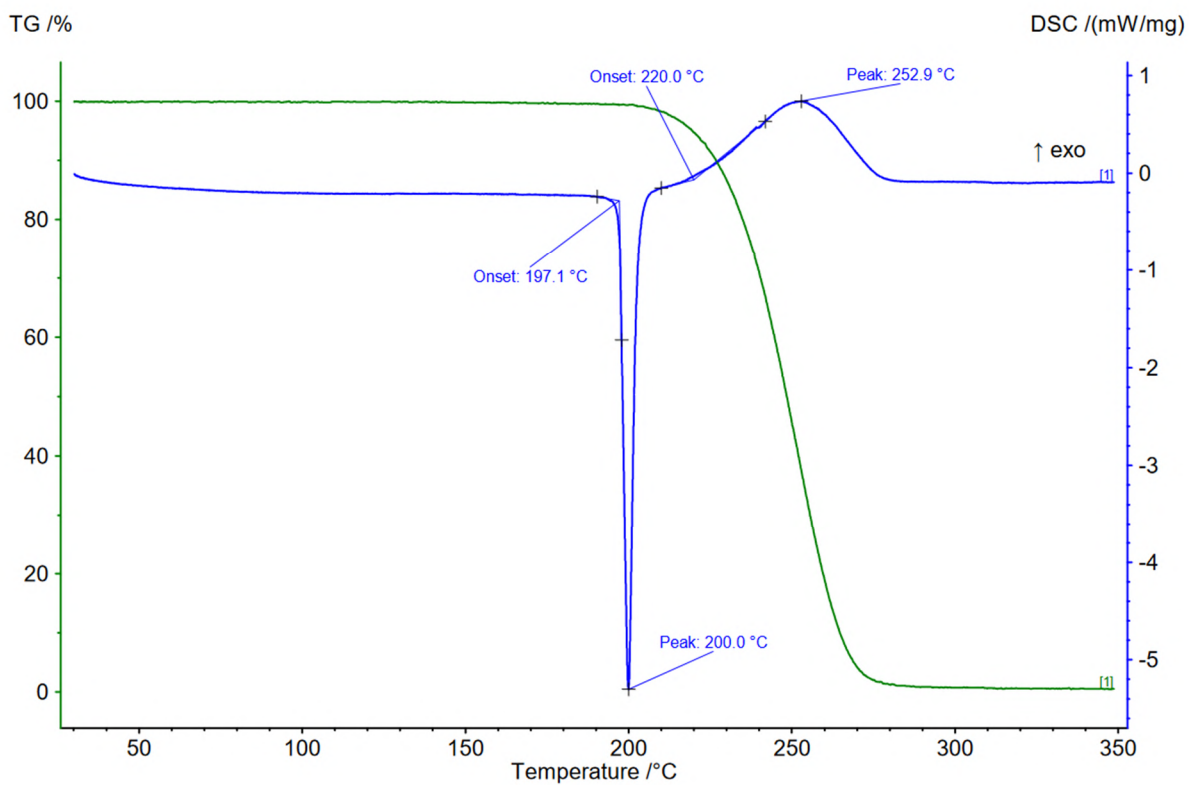
Rys. S63. Termogram TG/DSC i-PrNQ



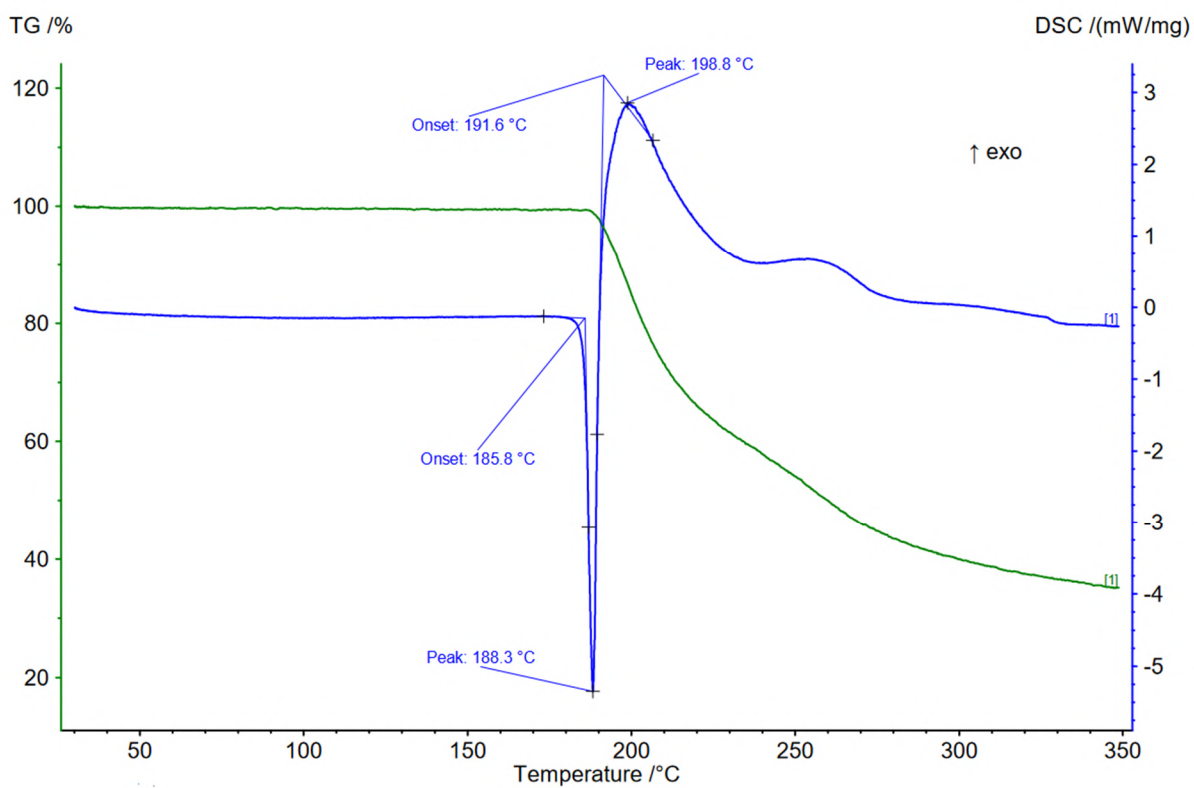
Rys. S64. Termogram TG/DSC AlINQ



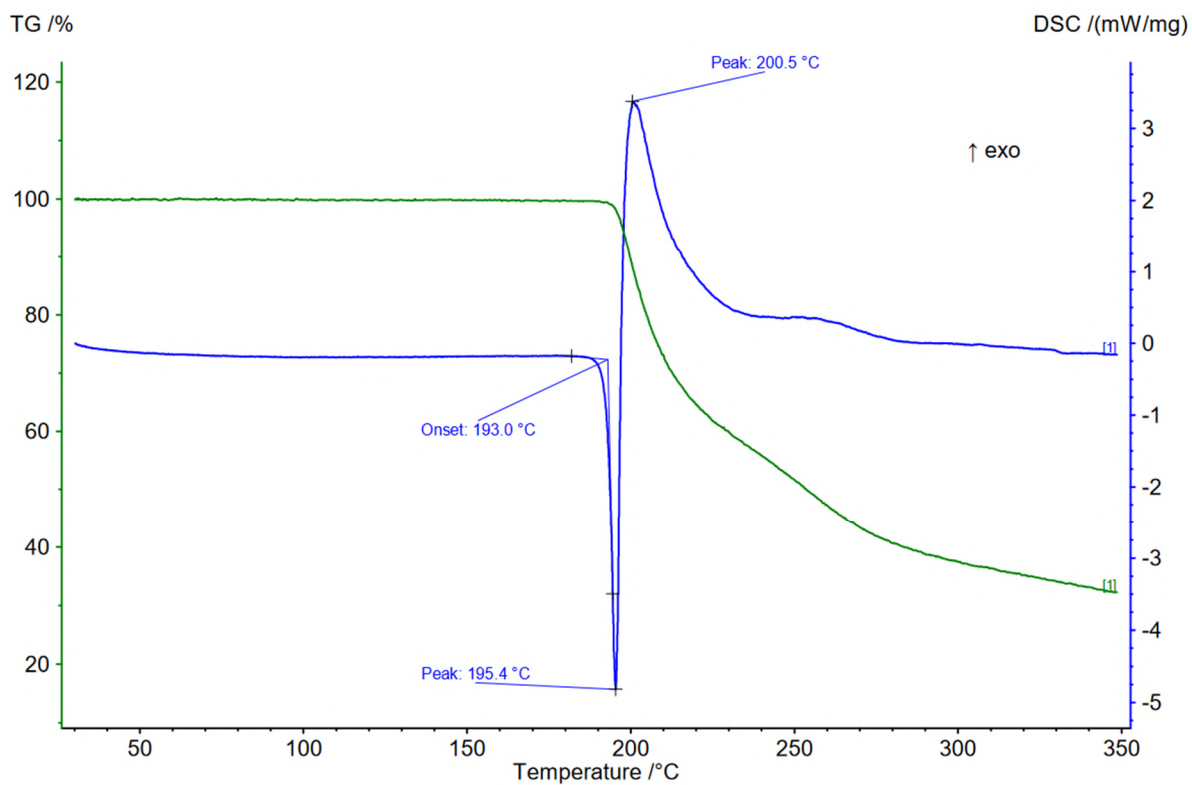
Rys. S65. Termogram TG/DSC n-BuNQ



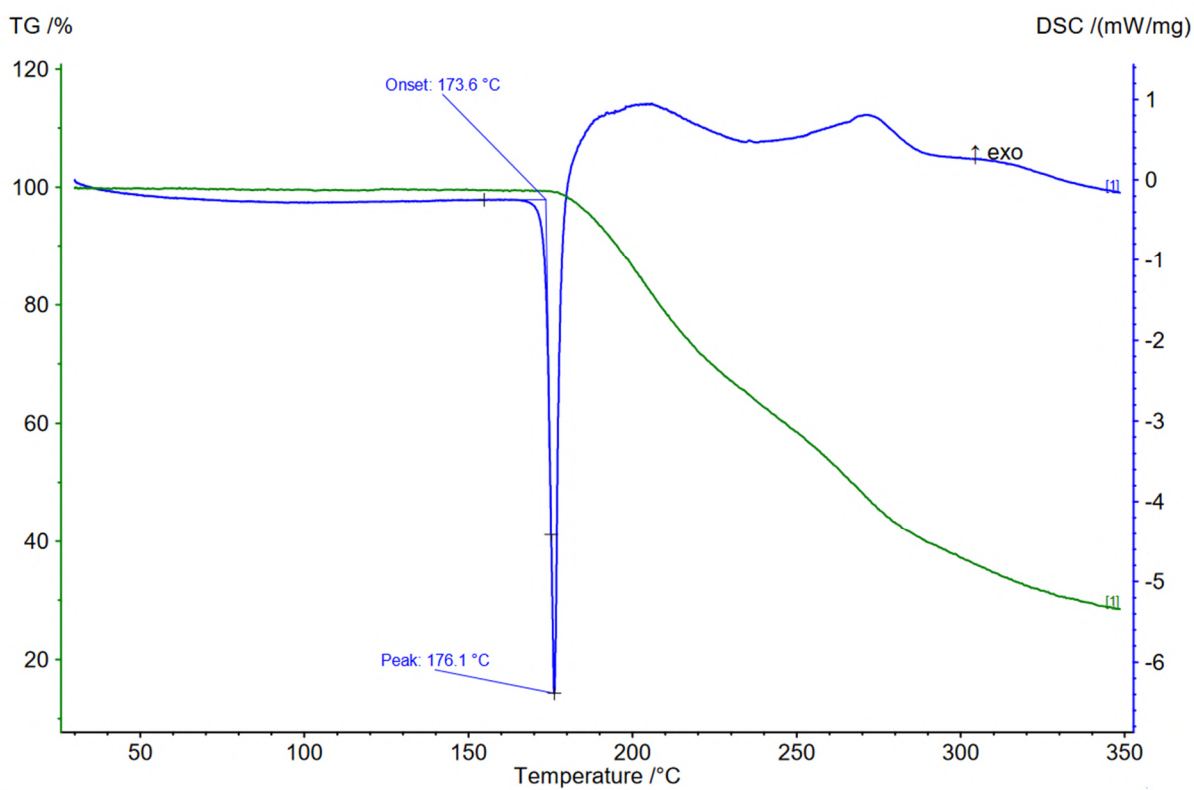
Rys. S66. Termogram TG/DSC DMENQ



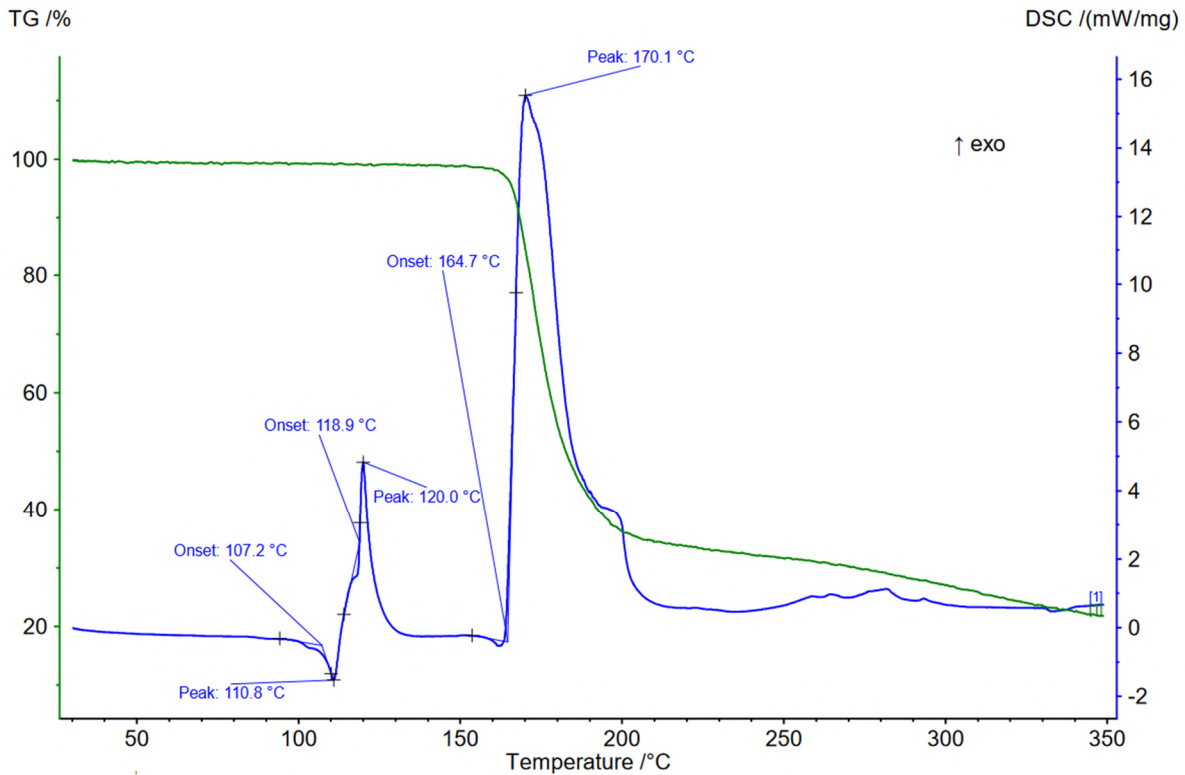
Rys. S67. Termogram TG/DSC 2-AENQ



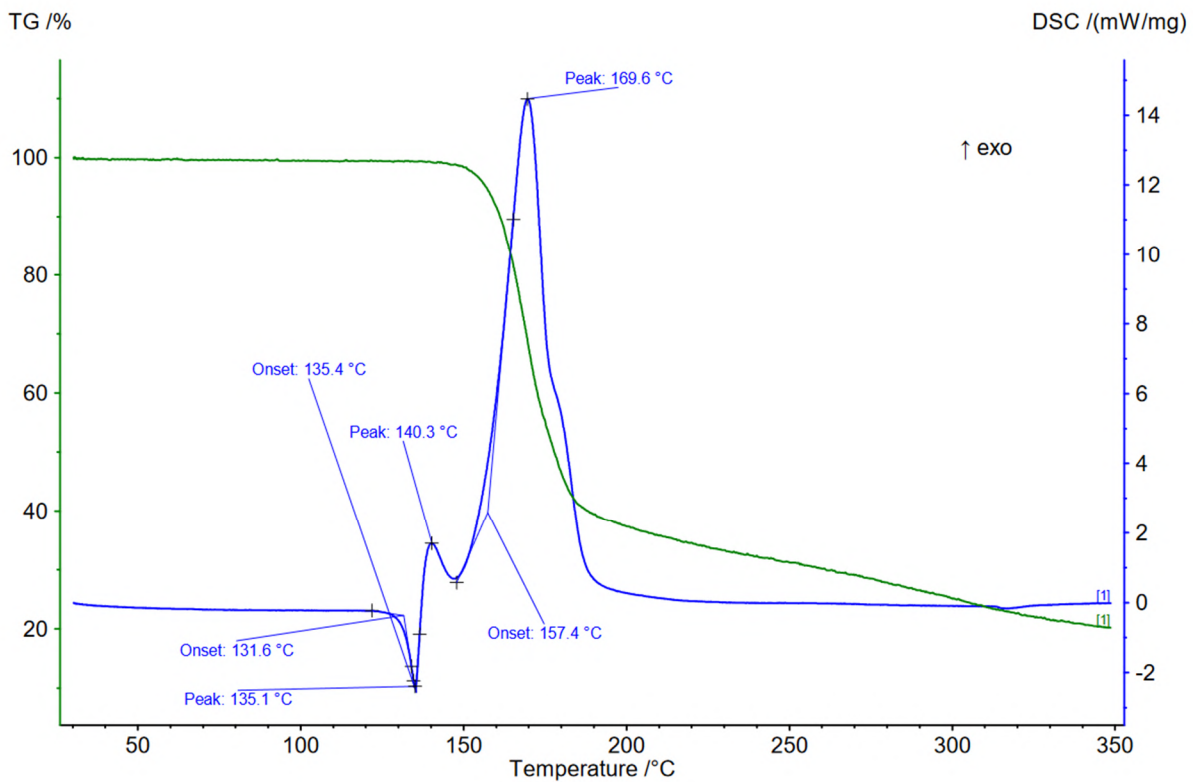
Rys. S68. Termogram TG/DSC 2-APNQ



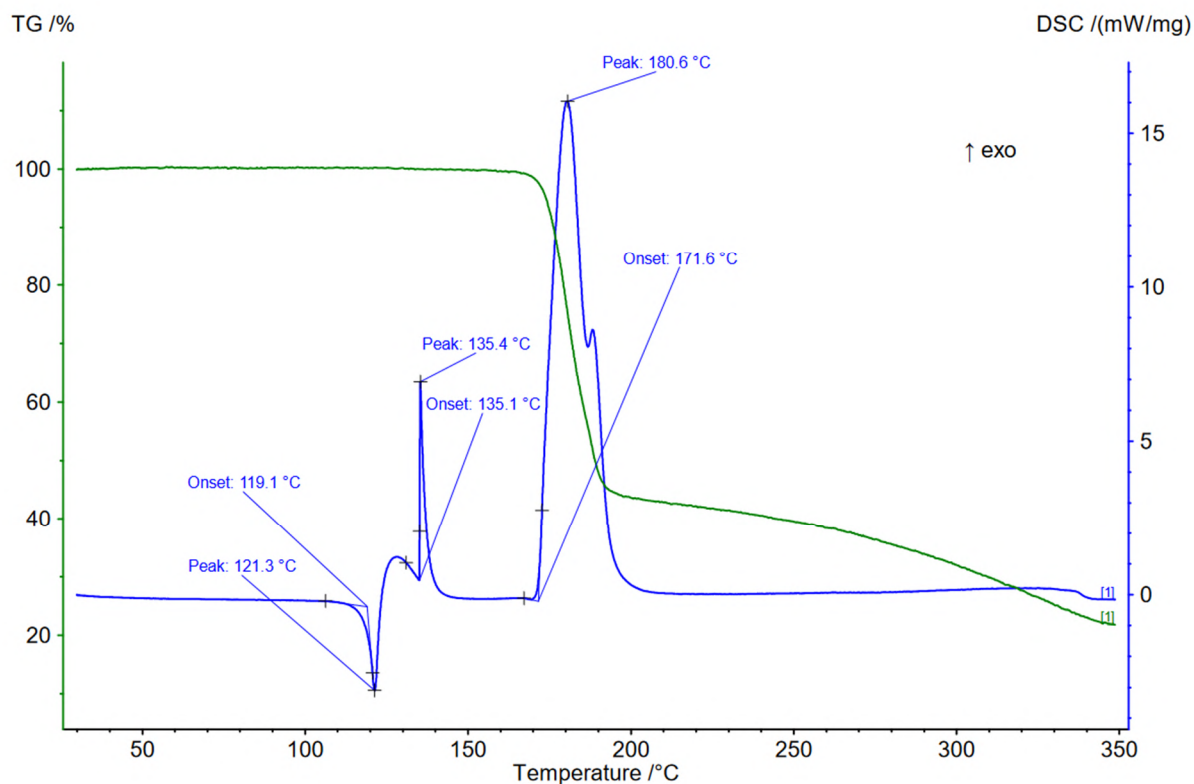
Rys. S69. Termogram TG/DSC 3-APNQ



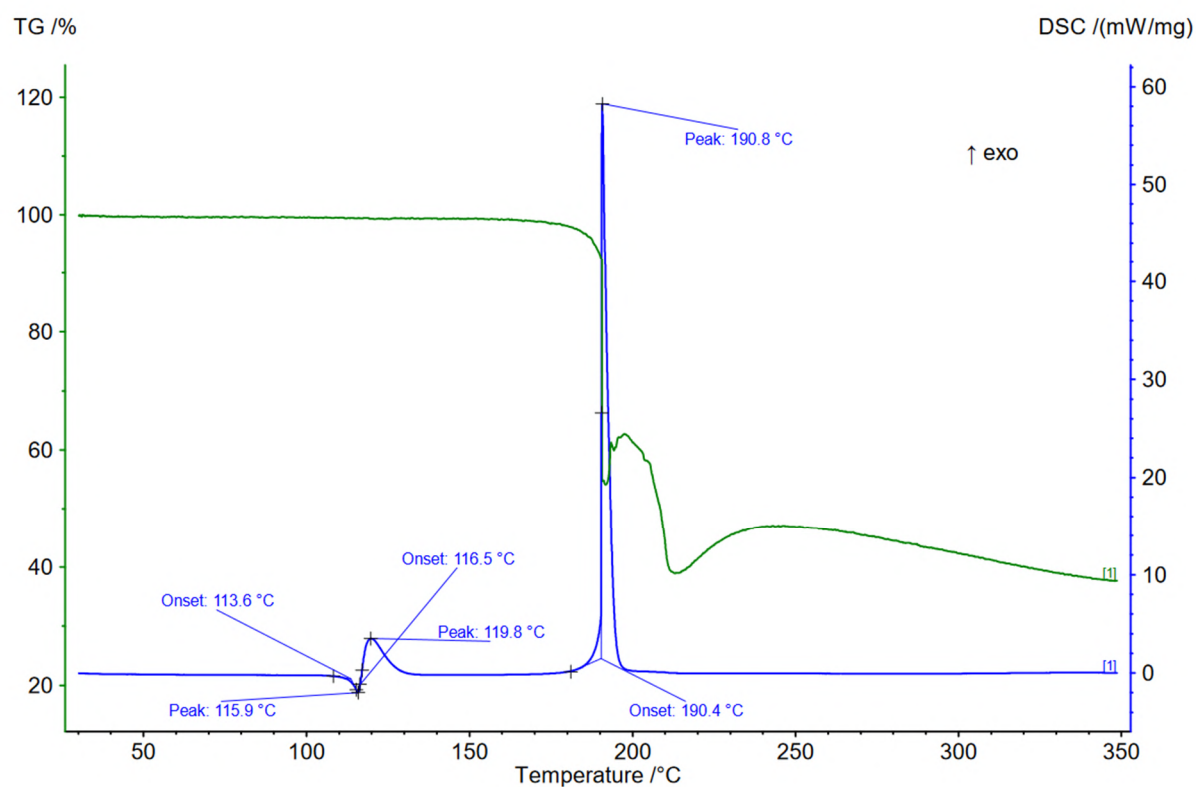
Rys. S70. Termogram TG/DSC 2-NIENQ



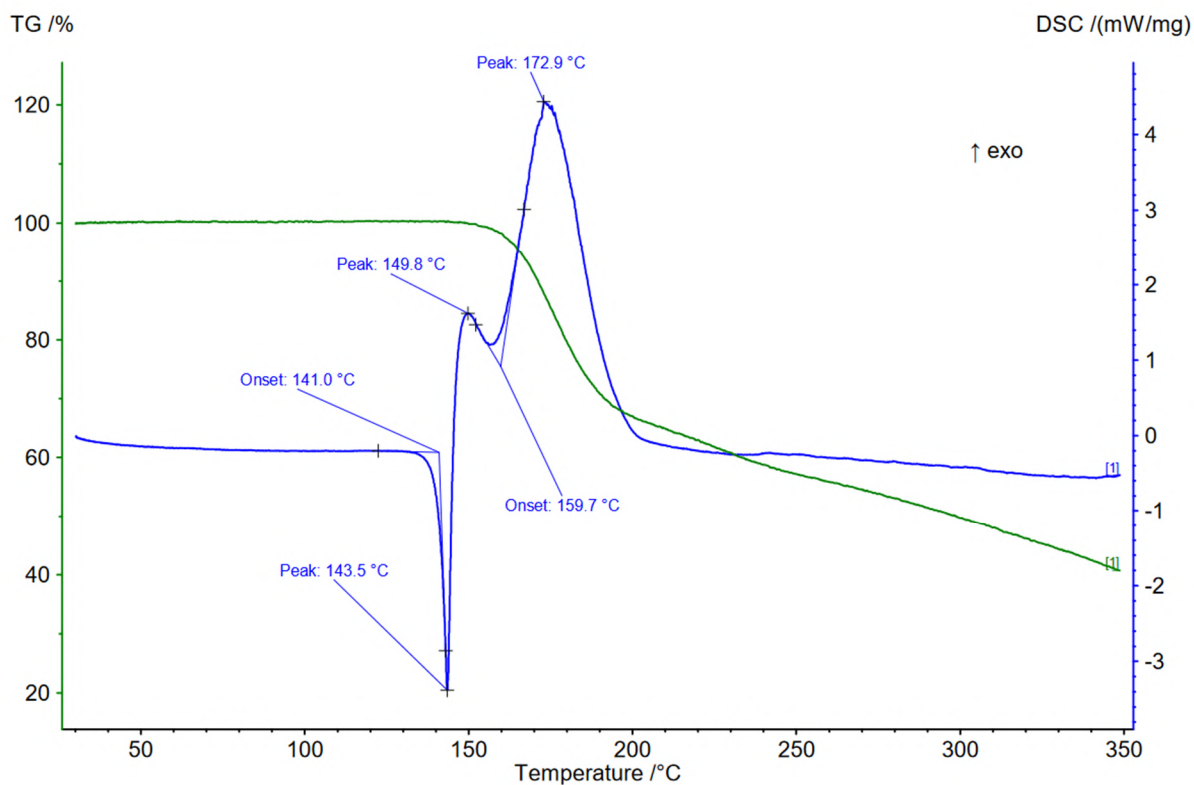
Rys. S71. Termogram TG/DSC 2-NIPNQ



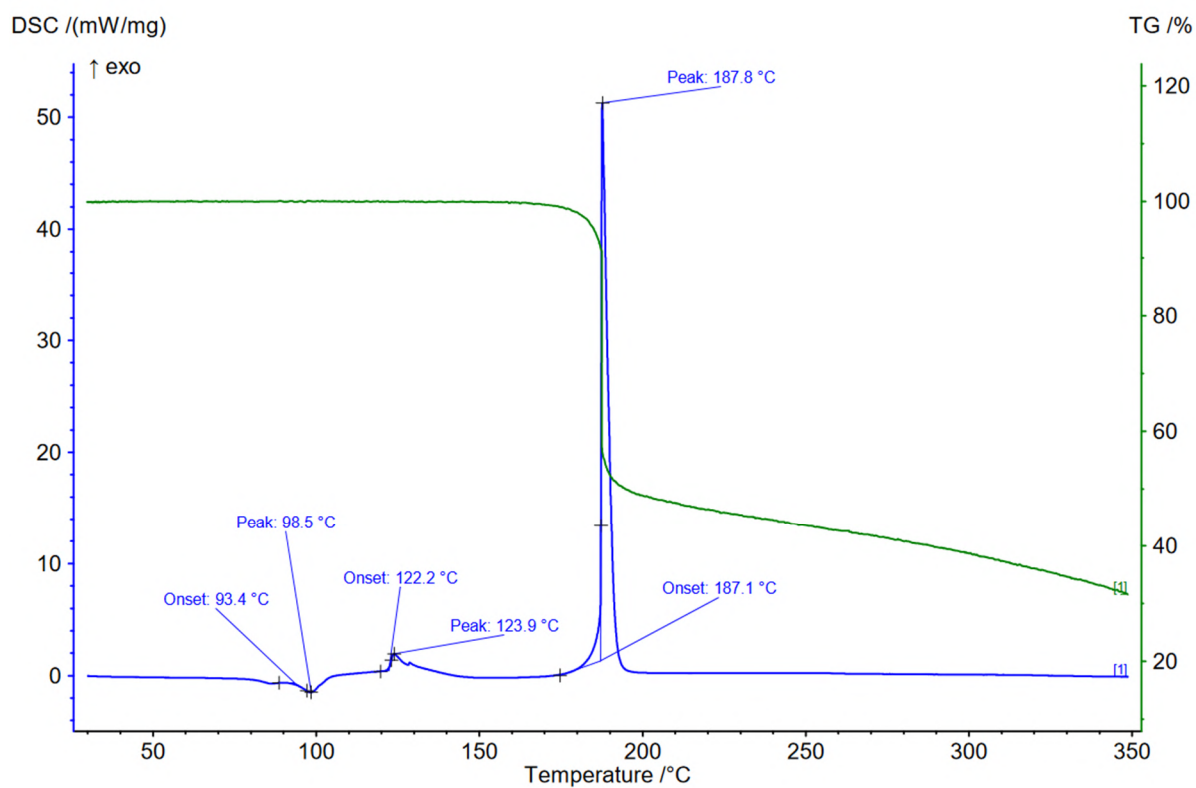
Rys. S72. Termogram TG/DSC 3-NIPNQ



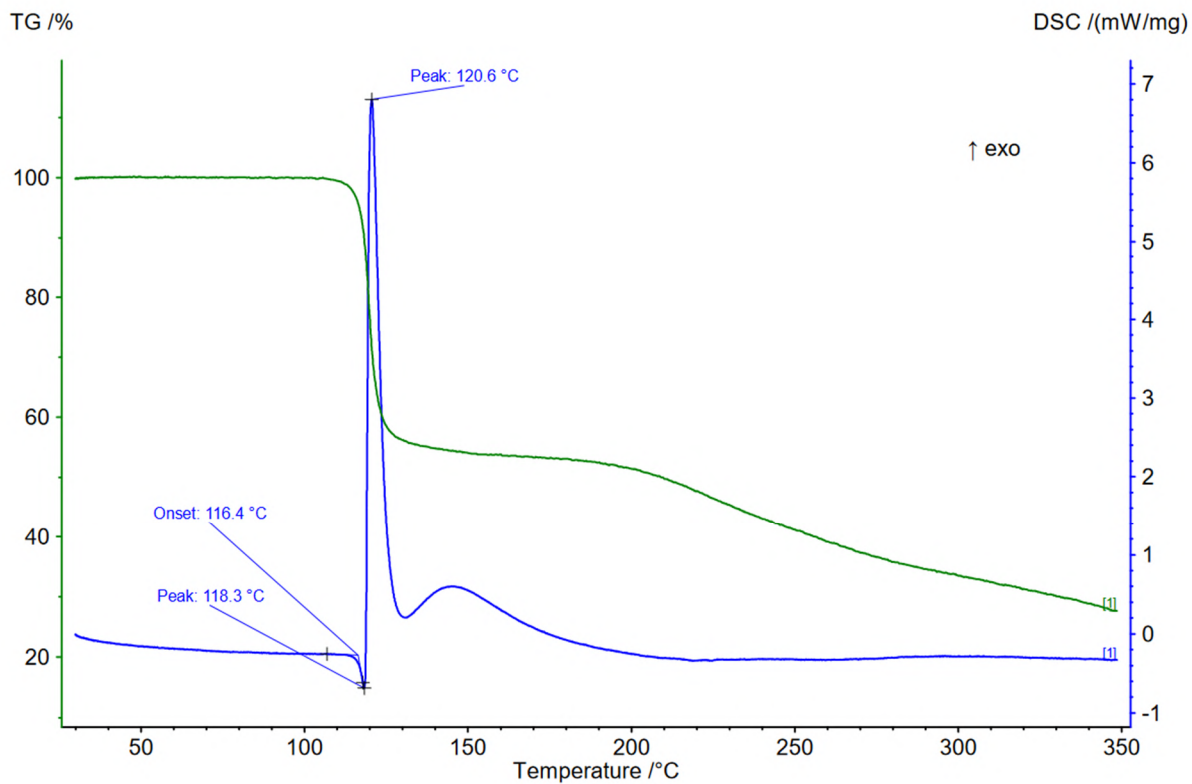
Rys. S73. Termogram TG/DSC 2-CENQ



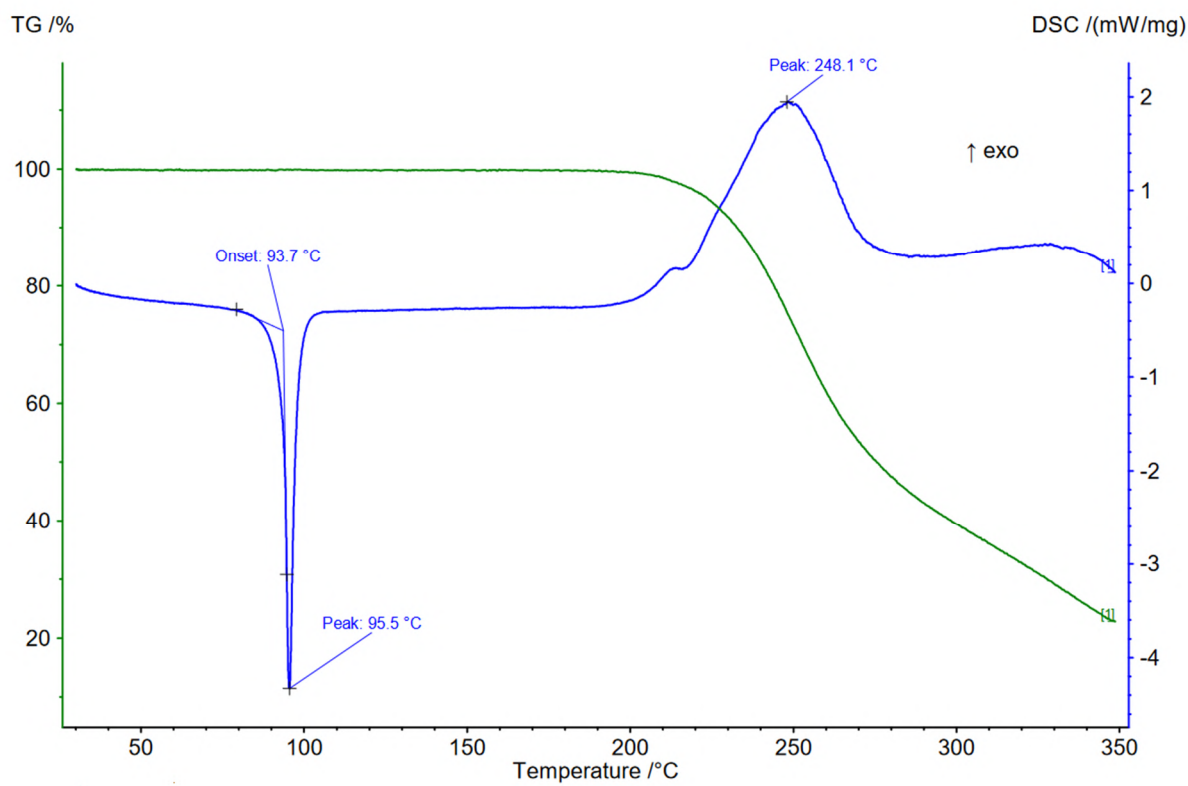
Rys. S74. Termogram TG/DSC 2-CPNQ



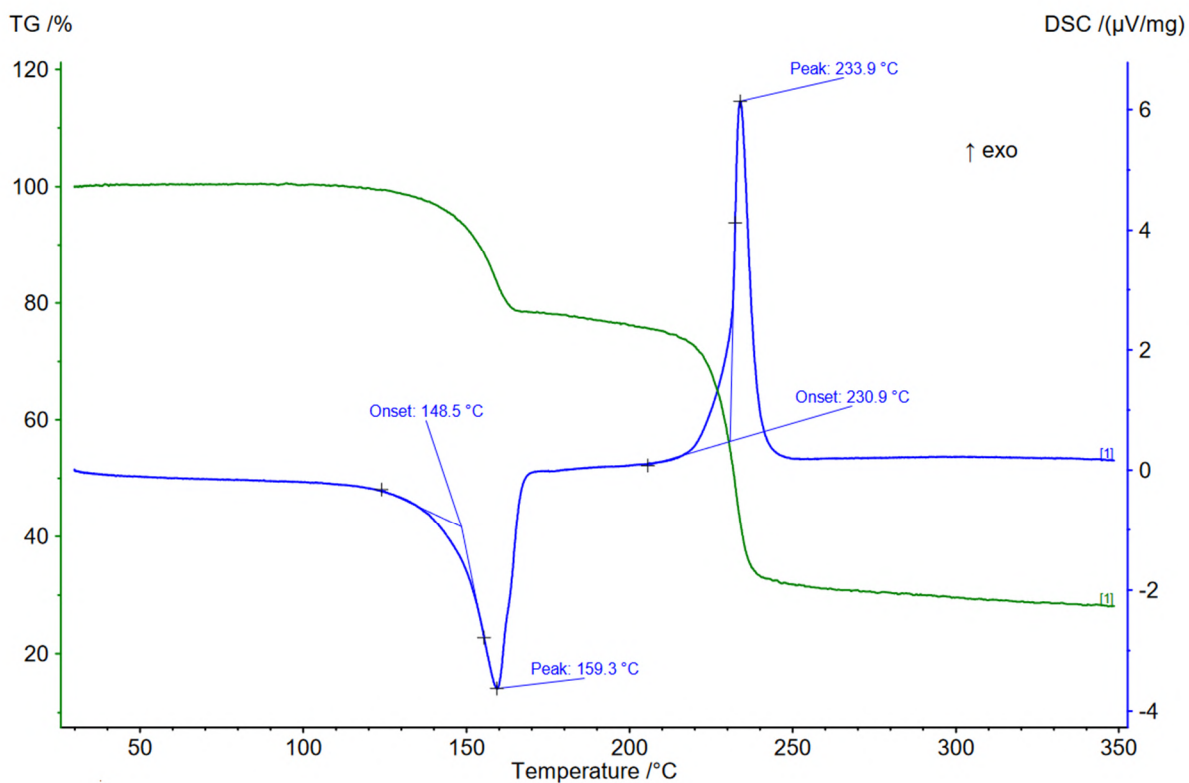
Rys. S75. Termogram TG/DSC 3-CPNQ



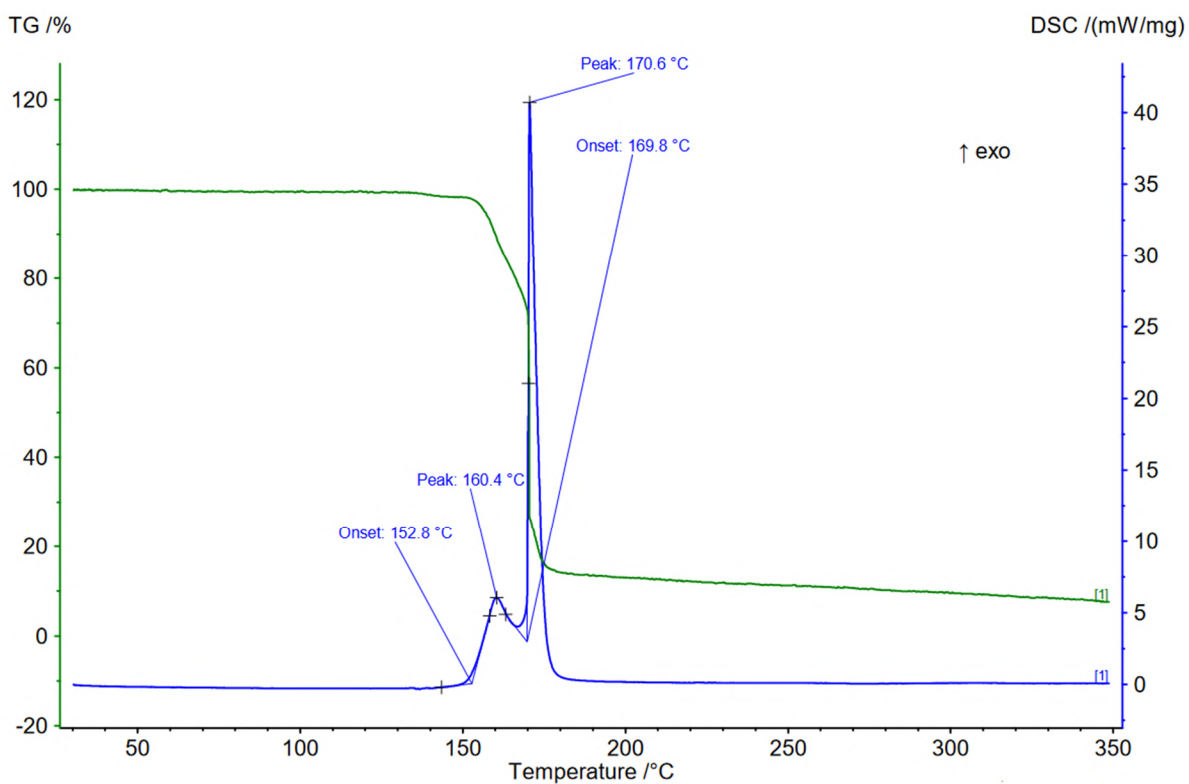
Rys. S76. Termogram TG/DSC 2-HENQ



Rys. S77. Termogram TG/DSC 3-HPGuN



Rys. S78. Termogram TG/DSC HMNQ



Rys. S79. Termogram TG/DSC 2,2,2-TNENQ