



**Wydział  
Chemiczny**

POLITECHNIKA WARSZAWSKA



Załącznik 3

do wniosku o przeprowadzenie  
postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych

**dr inż. Tomasz Gołofit**

Warszawa, 2019



## Spis treści

|  |    |
|--|----|
| 1. Imię i nazwisko.....  | 5  |
| 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe .....  | 5  |
| 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych .....                      | 5  |
| 4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego          | 5  |
| 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....  | 6  |
| 4.2 Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego .            | 6  |
| 4.3. Wstęp i omówienie celu naukowego prac .....   | 9  |
| 4.4 Omówienie osiągniętych wyników .....   | 12 |
| 4.4.1 Synteza MW.....  | 12 |
| 4.4.2 Analiza procesu rozkładu MW.....   | 25 |
| 4.4.3 Badania nad nowymi formami użytkowymi zawierającymi MW.....                              | 48 |
| 4.4.4 Szacowanie bezpieczeństwa syntezy i użytkowania MW.....                                  | 50 |
| 4.4.6 Podsumowanie i przyszłe cele.....  | 50 |
| 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych ..... | 51 |
| 5.1 Działalność naukowo-badawcza .....   | 51 |
| 5.2 Działalność dydaktyczna.....   | 52 |
| 5.3 Działalność organizacyjna i na rzecz środowiska naukowego.....                             | 53 |
| 6. Literatura .....  | 53 |



## 1. Imię i nazwisko

Tomasz Gołofit

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

### Magister inżynier

tytuł uzyskany na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w dniu 06.07.2003.

Tytuł pracy magisterskiej: Synteza TEX-u 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazatetracyklo[5.5.0.05,903,11]dodekanu.

Promotor pracy magisterskiej: dr hab. inż., prof. PW Paweł Maksimowski

### Doktor nauk chemicznych

stopień nadany uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z dnia 11.12.2007.

Tytuł rozprawy doktorskiej: Synteza i właściwości składników do ekologicznych materiałów napędowych specjalnych.

Promotor pracy doktorskiej: prof. dr hab. Andrzej Książczak

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

15.12.2005 – 31.12.2007 – umowa o pracę na stanowisku **asystent** (0,5 etatu) –

Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

01.01.2008 – 30.09.2008 – umowa o pracę na stanowisku **adiunkt** (0,9 etatu) –

Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

01.10.2008 – 30.09.2017 – **adiunkt mianowany** - Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

01.10.2017 – 30.06.2020 – umowa o pracę na stanowisku **adiunkta** (cały etat) - Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

## 4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) stanowi cykl 11 powiązanych tematycznie artykułów naukowych (H1-H11), opublikowanych w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports (JCR). Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie poszczególnych prac, przedstawiłem w załączniku 6, natomiast oświadczenia określające mój indywidualny wkład przedstawiłem w załączniku 4 do tego wniosku. Ponadto, wyniki badań, dotyczące przedmiotu rozprawy habilitacyjnej zostały przedstawione podczas 9 międzynarodowych oraz krajowych konferencji naukowych. Wybrane artykuły opublikowałem w latach 2013–2018. Łączny

współczynnik oddziaływania (Impact Factor) moich artykułów naukowych wchodzących w skład dzieła wynosi 21,885.

#### 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

„Bezpieczeństwo syntezy i użytkowania związków z ugrupowaniami eksplozoforowymi”

#### 4.2 Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) wymienione w porządku chronologicznym zgodnie z rokiem opublikowania:

**[H1]** T. Gołofit\*, P. Maksimowski, A. Biernacki. Optimization of potassium dinitramide preparation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. **2013**, 38(2), 261-265.

IF<sub>2013</sub> = 1,497; punktacja MNiSW<sub>2013</sub> = 25, cytowania: WoS 7, Google Scholar 11

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współtworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań wpływu czasu i temperatury prowadzenia reakcji na wydajność syntezy soli potasowej dinitroaminy (KDN), opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **55%**.

**[H2]** T. Gołofit\*, P. Maksimowski, A. Kotlewski. Safety of Ammonium Dinitramide Synthesis vs. Size of a Commercial Production Scale. *Central European Journal of Energetic Materials*, **2015**, 12(3), 817-830.

IF<sub>2015</sub> = 1,280; punktacja MNiSW<sub>2015</sub> = 25, cytowania: WoS 0, Google Scholar 0

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, zbadaniu wpływu temperatury kondycjonowania na wydajność reakcji nitrowania soli potasowej kwasu sulfamidowego, opracowaniu wyników, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **60%**.

**[H3]** T. Gołofit\*, K. Zyśk. Thermal decomposition properties and compatibility of CL-20 with binders HTPB, PBAN, GAP and polyNIMMO, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2015**, 119(3), 1931-1939

IF<sub>2015</sub> = 1,781; punktacja MNiSW<sub>2015</sub> = 20, cytowania: WoS 35, Google Scholar 43

Mój udział w tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, przygotowaniu planu eksperymentu, wykonaniu części eksperymentów, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **80%**.

**[H4]** T. Gołofit\*, T. Zielenkiewicz. Liquid–crystal equilibrium application for 2,3-DNT initial thermal decomposition analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2016**, 124(3), 1375-1382

IF<sub>2016</sub> = 1,953; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 20, cytowania: WoS 1, Google Scholar 1

Mój udział w tej pracy polegał na współtworzeniu koncepcji pracy, przygotowaniu tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **60%**.

**[H5]** K. Gańczyk, A. Zygmunt, T. Gołofit\*. Thermal properties of TEX decomposition or sublimation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2016**, 125(2), 967-975

IF<sub>2016</sub> = 1,953; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 20, cytowania: WoS 8, Google Scholar 9

Mój udział w tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, przygotowaniu planu eksperymentu, wykonaniu badań termogravimetrycznych i części badań DSC, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu oraz korespondencji z edytorem. Mój udział procentowy szacuje na **60%**

**[H6]** T. Gołofit\*, P. Maksimowski. Purification of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane, *Central European Journal of Energetic Materials*, **2016**, 13(4), 1038-1050.

IF<sub>2016</sub> = 1,041; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 25, cytowania: WoS 1, Google Scholar 1

Mój udział w tej pracy polegał na współtworzeniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu wszystkich badań, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **60%**

**[H7]** T. Gołofit\*, T. Zielenkiewicz. The influence of substituents position on products of dinitrotoluene isomers initial thermal decomposition, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2017**, 128(1), 311-317.

IF<sub>2017</sub> = 2.209; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 20, cytowania: WoS 0, Google Scholar 1

Mój udział w tej pracy polegał na współtworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań termogravimetrycznych, opracowaniu części otrzymanych wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **60%**.

**[H8]** T. Gołofit\*, M. Szala. Origin of PYX thermal stability investigation with calorimetric and spectroscopic methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2017**, 130(3), 2047-2054.

IF<sub>2017</sub> = 2,209; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 20, cytowania: WoS 2, Google Scholar 2

Mój udział w tej pracy polegał na współtworzeniu koncepcji pracy i przygotowaniu planu eksperymentu, wykonaniu badań DSC i TG, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu,

przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **75%**

**[H9]** T. Gołofit\*, P. Maksimowski, P. Szwarc, T. Cegłowski, J. Jefimczyk, Scale-Up Synthesis of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane, an Intermediate in CL-20 Synthesis, *Organic Process Research & Development*, **2017**, 21(7), 987-991

IF<sub>2017</sub> = 3,584; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 35, cytowania: WoS 1, Google Scholar 2

Mój udział w tej pracy polegał na współtworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań DSC, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **45%**

**[H10]** T. Gołofit\*. Thermal behaviour and safety of 1,3,7,9-tetranitrodibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (z-TACOT), *Thermochimica Acta*, **2018**, 667, 59-64

IF<sub>2017</sub> = 2,189; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 30, cytowania: WoS 0, Google Scholar 0

Mój udział w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań DSC, TG, FTIR, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **100%**

**[H11]** T. Gołofit\*, M. Szala, Ł. Gutowski, M. Zybert. „Studies on the thermal behaviour and safety of a novel thermostable explosive 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazole”. *Thermochimica Acta*, **2018**, 668, 126-131

IF<sub>2017</sub> = 2,189; punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 30, cytowania: WoS 0, Google Scholar 0

Mój udział w tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy i przygotowaniu planu eksperymentu, wykonaniu badań DSC, TG, FTIR, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu manuskryptu zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuje na **65%**

\* - autor korespondencyjny publikacji, IF – współczynnik wpływu czasopisma (*Impact Factor*) z roku publikacji (dla publikacji **H10-H11** przyjęto *Impact Factor* z roku 2017)

Sumaryczny IF prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, zgodnie z rokiem opublikowania = 21,885

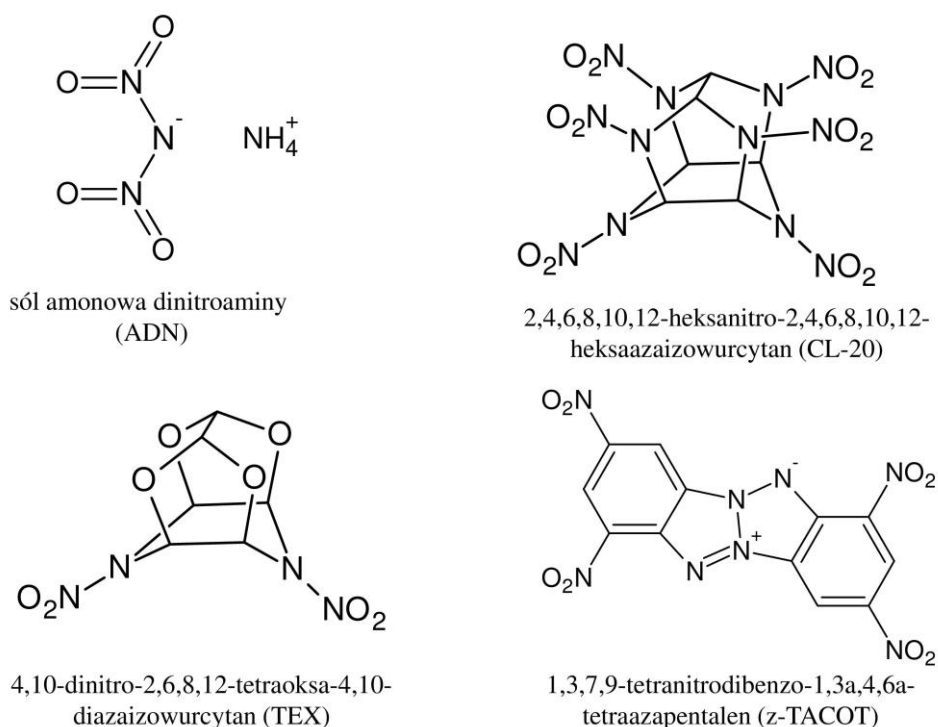
Sumaryczna liczba punktów MNiSW prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, zgodnie z rokiem opublikowania = 270



### 4.3. Wstęp i omówienie celu naukowego prac

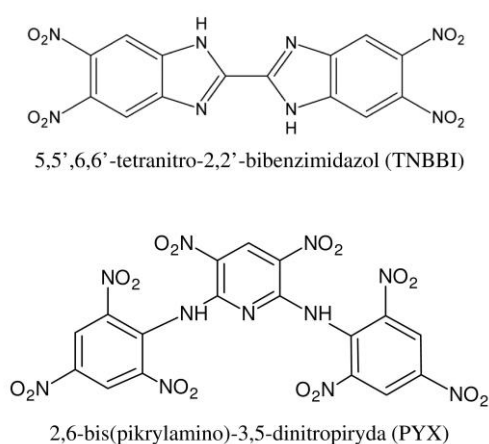
Związki z ugrupowaniami eksplozoforowymi (związki ZUE), takimi jak:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{ONO}_2$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{O}-\text{O}-$  itp. są stosowane w przemyśle chemicznym jako półprodukty w syntezie polimerów, barwników, pestycydów, substancji czynnych wykorzystywanych w produkcji leków. Związki ZUE mogą być składnikami mieszanin użytkowych, takich jak: paliwa silnikowe, kleje, leki, ale również mogą powstawać jako zanieczyszczenia w reakcjach ubocznych, przebiegających podczas syntezy lub przechowywania związków chemicznych. Przykładem może być tworzenie nadtlenków podczas przechowywania eterów. Niestety niekontrolowany, egzotermiczny rozkład związków ZUE może doprowadzić do zdarzeń niepożądanych. Związki z ugrupowaniami eksplozoforowymi są powszechnie stosowane w wielu dziedzinach techniki. Ja w swojej pracy badawczej skupiłem się na związkach ZUE stosowanych jako materiały wybuchowe (MW).

Materiały wybuchowe są składnikami mieszanin wysokoenergetycznych stosowanych w technice cywilnej, kosmicznej jak i wojskowej. Zużycie MW w Polsce jest bardzo duże, w samym górnictwie zużywa się ok. 30 tys. ton MW/rok. Mieszaniny wysokoenergetyczne są powszechnie stosowane w wyrobach wojskowych. Dąży się do tego, aby materiały wybuchowe były przyjazne środowisku naturalnemu, posiadały małą wrażliwość na bodźce zewnętrzne oraz wysokie parametry użytkowe. W zależności od wymagań stawianym wyrobom większą wagę przykładana się do wysokich parametrów użytkowych lub małej wrażliwości na bodźce zewnętrzne. Wiele stosowanych obecnie mieszanin wysokoenergetycznych zostało opracowanych w drugiej połowie XX wieku i pomimo tego, że posiadają wady, są nadal stosowane. Przykładami wad stosowanych mieszanin wysokoenergetycznych są np.: duża wrażliwość na bodźce zewnętrzne kompozycji B [1], chlorowódz w produktach spalania heterogenicznych paliw raketowych zawierających chloran(VII) amonu (AP). Wprowadzenie nowych mieszanin wybuchowych pozwoli na poprawę właściwości użytkowych wyrobów, takich jak: bezpieczeństwo użytkownika, zdolność do wykonania pracy. Jest to szczególnie ważne w wyrobach wojskowych, w których zmiana mieszaniny wysokoenergetycznej może pozwolić na np.: zwiększenie zasięgu rakiety lub zwiększenie przebijałości ładunku kumulacyjnego. Do opracowywania nowych form użytkowych zawierających MW konieczny jest dostęp do nowych związków. Ilości związków potrzebne do badań wynoszą od ok. kilku gram (badania podstawowe) do ilości kg (stworzenia demonstratora technologii). Ze względu na swój charakter wiele MW nie jest komercyjnie dostępnych, dlatego moja praca badawcza składała się z dwóch części: syntezy MW i badania ich właściwości. Syntezowałem takie związki jak: sól amonowa dinitroaminy (ADN), 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksazaizowurcytan (CL-20), 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytan (TEX), 1,3,7,9-tetranitrodibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (z-TACOT). Wzory strukturalne syntezowanych związków przedstawiłem na Rys. 1.



Rys. 1. Wzory strukturalne syntezowanych związków.

Sól amonowa dinitroaminy proponowana jest jako ekologiczny zamiennik powszechnie stosowanego w paliwach raketowych AP. W wyniku spalania paliwa raketowego zawierającego AP powstaje łatwo wykrywalna smuga kondensacyjna ułatwiająca śledzenie toru rakiety i wykrycie miejsca jej wystrzelenia. Wykorzystanie w paliwie raketowym ADN ograniczy powstawanie smugi kondensacyjnej oraz zwiększy impuls właściwy paliwa. CL-20 jest jednym z najsilniejszych materiałów wybuchowych. Wprowadzenie go do mieszanin wysokoenergetycznych poprawi ich parametry użytkowe, np.: w ładunkach kumulacyjnych zwiększy ich przebijałość, w paliwach raketowych zwiększy ich impuls właściwy. Zajmowałem się badaniem właściwości termicznych takich związków jak: TEX, z-TACOT, 2,6-bis-(pikryloamino)-3,5-dinitropyrydyna (PYX), 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazol (TNBBI). Związki te mogą znaleźć zastosowanie w mieszaninach stosowanych w nowoczesnej małowrażliwej amunicji LOVA (ang. low vulnerability ammunition). Badałem również właściwości termiczne izomerów dinitrotoluenu (DNT). Związki te, ze względu na swoją toksyczność, są obecnie wycofywane z mieszanin wysokoenergetycznych, ale są nadal powszechnie używane jako półprodukty w syntezie np.: pianek poliuretanowych. Wzory strukturalne PYX i TNBBI przedstawiłem na rys. 2.



Rys. 2. Wzory strukturalne PYX i TNBBI.

Zjawiskiem, które stwarza największe zagrożenie podczas procesów technologicznych, magazynowania i użytkowania związków ZUE i ich form użytkowych jest wybuch cieplny, do którego dochodzi, gdy moc cieplna generowana w układzie przewyższa moc cieplną odprowadzaną do otoczenia [2]. Następuje wtedy kumulacja ciepła w układzie powodująca wzrost jego temperatury, który powoduje przyspieszenie reakcji i w konsekwencji dochodzi do wybuchu cieplnego. Do wybuchu cieplnego może dojść już przy małym stopniu przereagowania [3]. Dlatego też istotne jest oznaczenie parametrów kinetycznych reakcji rozkładu dla początkowego etapu procesu. W literaturze mało jest informacji na temat początkowego etapu rozkładu materiałów wysokoenergetycznych, a te dane wymagane są do szacowania bezpieczeństwa użytkowania tych związków. Parametry kinetyczne wyznaczone są najczęściej z pomiarów wykonywanych przy różnych szybkościach wzrostu temperatury w naczynkach niehermetycznych. Naukowcy najczęściej wyznaczają pojedyncze wartości parametrów kinetycznych wykorzystując metodę Kissingera [4]. Innymi ze stosowanych metod są metody manometryczne, w których parametry kinetyczne wyznacza się w oparciu o kinetykę wydzielanych gazów [5]. Stosowane przez naukowców metody są proste w zastosowaniu, ale mają szereg wad. Przede wszystkim podczas pomiarów wykonanych w naczynkach niehermetycznych na proces rozkładu bardzo często nakłada się proces odparowania lub sublimacji badanej substancji lub jej pośrednich produktów rozkładu. Podczas rozkładu materiału wysokoenergetycznego przebiega wiele reakcji równoległych lub następczych. Wyznaczone parametry kinetyczne są wypadkową wszystkich przebiegających procesów i mogą ulegać dużym zmianom wraz ze zmianą stopnia przereagowania. Z tego powodu do szacowania bezpieczeństwa nie powinno się stosować parametrów kinetycznych wyznaczonych w oparciu o maksimum piku rozkładu. Metodami opisującymi początkowy etap rozkładu są metody manometryczne, jednak w ten sposób wyznaczone parametry kinetyczne opisują dynamikę wydzielania gazów związanych z rozkładem i sublimacją badanego związku, a nie efekt cieplny reakcji. Dodatkowo proces rozkładu prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem, co może wpływać na jego przebieg. Bardzo często dostępne dane kinetyczne opisujące proces rozkładu to pojedyncze wartości

wyznaczone z ekstremum piku rozkładu, a dostępne wartości liczbowe są rozbieżne, np.: parametry kinetyczne rozkładu TEX energia aktywacji równa jest od 133 do 196,8 kJ·mol<sup>-1</sup>, logA od 11,5 do 15,4 [6,7]; parametry kinetyczne rozkładu z-TACOT energia aktywacji 292 kJ·mol<sup>-1</sup> [8], 234,3 kJ·mol<sup>-1</sup> [9]; parametry kinetyczne rozkładu CL-20 energia aktywacji równa jest od 161 do 278,5 kJ·mol<sup>-1</sup> [10,11]. Różnice w podawanych wartościach parametrów kinetycznych mogą być związane z zanieczyszczeniami występującymi w próbce, ale przede wszystkim związane są z różnymi metodami badawczymi stosowanymi przez naukowców oraz zastosowaniem nieprawidłowych warunków pomiarowych. Zastosowanie zbyt dużej szybkości wzrostu temperatury lub zbyt dużej masy próbki powoduje, że proces rozkładu przebiega w sposób niekontrolowany. Jest to widoczne na krzywych DSC w postaci bardzo ostrych, czasami nawet przechylonych pików, na krzywych TG jest to widoczne jako gwałtowny ubytek masy. Przykładem może być wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji rozkładu z-TACOT [8]. Autorzy zastosowali próbki o masie ok. 4 mg i wykonali pomiary z szybkością wzrostu temperatury od 5 do 20 °C ·min<sup>-1</sup>. Na przedstawionych w publikacji krzywych TG ubytek masy jest pionowy, co wskazuje na niekontrolowany przebieg procesu rozkładu.

Badania przeprowadzone przeze mnie w ramach mojej pracy habilitacyjnej obejmują syntezę ADN i CL-20 oraz analizę właściwości termicznych MW i ich mieszanin z innymi składnikami w aspekcie bezpieczeństwa. Zajmowałem się oczyszczaniem związków, ponieważ wysoka czystość związków jest kluczowym parametrem pozwalającym na stworzenie stabilnych form użytkowych. Prowadziłem badania nad nowymi formami użytkowymi zawierającymi MW. Badałem kompatybilność MW z innymi składnikami stosowanymi w form użytkowych. Głównym celem moich badań była analiza procesu rozkładu i wyznaczenie wiarygodnych parametrów kinetycznych tego procesu. Badałem wpływ warunków eksperymentu na przebieg procesu rozkładu. Opracowałem zalecenia do metodyki pomiarowej w aspekcie bezpieczeństwa użytkowania MW. W swojej pracy badawczej skupiłem się na początkowym etapie rozkładu termicznego MW i analizie produktów rozkładu.

## **4.4 Omówienie osiągniętych wyników**

### **4.4.1 Synteza MW**

Badania nad syntezą MW rozpocząłem w trakcie wykonywania swojej pracy magisterskiej, której tematem była synteza TEX. W ramach doktoratu kontynuowałem badania nad syntezą TEX oraz otrzymałem i badałem nowe materiały wysokoenergetyczne ADN i CL-20. Po obronie doktoratu kontynuowałem badania nad syntezą i badaniem właściwości ADN (**H1, H2**) i CL-20 (**H3, H6, H9**). Zajmowałem się optymalizacją, zwiększaniem skali otrzymania i analizą bezpieczeństwa syntezy tych związków.

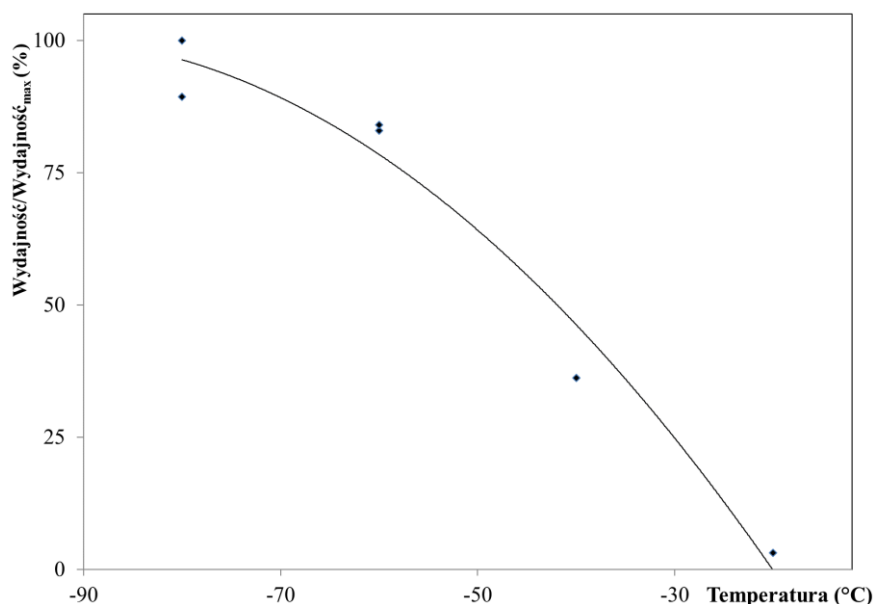
#### **Analiza bezpieczeństwa syntezy ADN**

W literaturze zostało opisanych kilka dróg syntezy soli amonowej dinitroaminy. Niektóre z nich można zastosować tylko w małej skali ze względu na stosowanie drogiej odczynników (np.: sole nitroniowe). Do badań nad szacowaniem bezpieczeństwa syntezy

i możliwością otrzymywania ADN w dużej skali wytypowałem trzy metody syntezy: z amoniaku – metoda I, z mocznika - metoda II oraz z soli potasowej kwasu sulfamidowego - metoda III. Wyniki tych badań przedstawiłem w publikacji **H2**.

Bezpieczeństwo syntezy określałem analizując zagrożenie związane z właściwościami wydzielanych półproduktów i przebiegiem reakcji. Jednym z parametrów charakteryzujących związki (półprodukty) jest maksymalna bezpieczna temperatura prowadzenia procesów technologicznych z ich udziałem. Zagrożenie dotyczące przebiegu reakcji związane jest z reakcjami egzotermicznymi przebiegającymi w mieszaninie reakcyjnej. Tymi reakcjami mogą być reakcje główne, prowadzące do otrzymania założonego produktu oraz reakcje poboczne prowadzące do powstawania zanieczyszczeń. Znając entalpię reakcji oraz pojemność cieplną mieszaniny reakcyjnej można wyznaczyć maksymalny możliwy wzrost temperatury  $\Delta T_{ad}$  (tzw. adiabatyczny wzrost temperatury). Im większy możliwy adiabatyczny wzrost temperatury tym większe zagrożenie wybuchem cieplnym. W aspekcie analizy bezpieczeństwa również istotny jest zakres temperaturowy prowadzenia reakcji, im szerszy tym łatwiejsze i bezpieczniejsze prowadzenie procesu. W celu zbadania wpływu zmian temperatury na wydajność reakcji wyznaczałem względną wydajność reakcji i jej zmiany wraz ze zmianą temperatury kondycjonowania reakcji. Względęną wydajność wyrażoną w procentach obliczyłem dzieląc wydajność przez wydajność maksymalną.

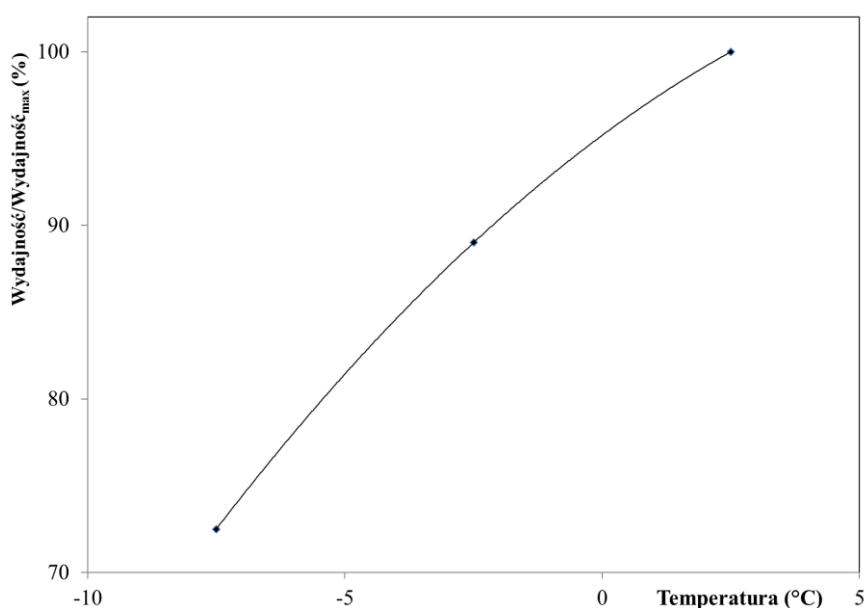
Pierwszą metodą syntezy, którą analizowałem w aspekcie bezpieczeństwa jest synteza ADN z amoniaku. Reakcje prowadzi się w zakresie temperatur  $-80 \div -70$  °C, jako medium reakcyjne stosuje się chlorowcopochodne alifatyczne. Produkt wydziela się poprzez wymywanie go z mieszaniny reakcyjnej a następnie krystalizuje. Wydajność tej reakcji wynosiła do 16%. Wpływ temperatury kondycjonowania na względną wydajności reakcji nitrowania amoniaku pentatlenkiem diazotu przedstawiłem na Rys. 3.



Rys. 3. Zależność względnej wydajności reakcji nitrowania amoniaku pentatlenkiem diazotu od temperatury kondycjonowania.

Wydajność reakcji nitrowania amoniaku zależy od temperatury, im niższa temperatura tym wyższa wydajność. Zalecana temperatura reakcji to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C} \div -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zwiększenie temperatury o około  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) powoduje spadek względnej wydajności o około 10%. W temperaturze reakcji  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  następuje znaczący spadek wydajności. W tych warunkach nadal otrzymuje się produkt, pomimo dwugodzinnego kondycjonowania. W tej metodzie używa się bardzo tanich i ogólnie dostępnych substratów. Do wad tej metody zalicza się niską temperaturę prowadzenia reakcji oraz skomplikowany proces wydzielania i oczyszczania produktu. Reakcja jest bezpieczna, ponieważ zakres temperatur, w których można ją prowadzić to około  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  oraz nie wydziela się niestabilnych produktów przejściowych. Zaletą metody I otrzymywania soli amonowej dinitroaminy jest stosowanie rozpuszczalników obojętnych, które zwiększają pojemność cieplną układu i zabezpieczają w ten sposób przed oscylacjami temperatury.

Metoda II syntezy ADN jest trój etapowa. W pierwszym etapie nitruje się mocznik za pomocą mieszaniny nitrującej zawierającej oleum i dymiący kwas azotowy(V) w temperaturze od  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zależność względnej wydajności reakcji od temperatury kondycjonowania przedstawiłem na Rys. 4.



Rys. 4. Zależność względnej wydajności reakcji nitrowania mocznika mieszaniną nitrującą zawierającą oleum i dymiący kwas azotowy(V) od temperatury kondycjonowania.

Największą wydajność reakcji nitrowania uzyskuje się prowadząc reakcję w temperaturze  $3 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Prowadzenie reakcji w takich warunkach jest niebezpieczne, ponieważ już niewielkie przegrzanie mieszaniny reakcyjnej prowadzi do niekontrolowanego rozkładu produktu i wykipienia mieszaniny reakcyjnej. Ze względów bezpieczeństwa reakcję powinno prowadzić się w niższej temperaturze. Obniżenie temperatury o  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  powoduje spadek względnej wydajności o około 10%. Kolejne obniżenie temperatury o  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  powoduje spadek względnej wydajności do około 73%. Dalsze obniżanie temperatury powoduje utrudnienia w prowadzeniu reakcji ze względu na duże zwiększenie lepkości mieszaniny

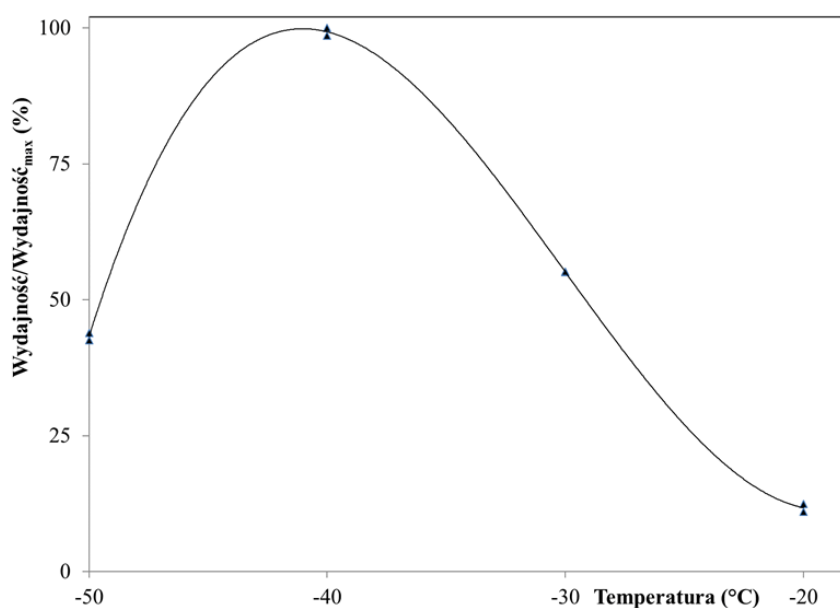
reakcyjnej oraz problemy z mieszaniem i odsączeniem produktu. Otrzymany N,N'-dinitromocznik (DNM) należy odsączyć od kwasów ponitracyjnych. Proces filtracji jest bardzo niebezpieczny, ponieważ ogrzanie odsączonego produktu zawierającego resztki mieszaniny nitrującej doprowadza do jego gwałtownego rozkładu.

Drugim etapem syntezy ADN metodą II jest hydroliza DNM w wodzie prowadząca do otrzymania N-nitroaminy. Reakcję można przeprowadzić przez hydrolizę DNM odsączonego z mieszaniny reakcyjnej i przemycygo chlorkiem metylenu lub przez hydrolizę mieszaniny reakcyjnej z wcześniejszego etapu syntezy ADN. Stosując pierwszą metodę uzyskiwane wydajności tej reakcji wynoszą około 50% (w stosunku do wyjściowego mocznika). Wykorzystanie do reakcji DNM z kwasami ponitracyjnymi powoduje spadek wydajności do około 12%.

Ostatni etap syntezy ADN metodą II polega na nitrowaniu N-nitroaminy za pomocą mieszaniny: dymiący kwas azotowy(V) – stężony kwas siarkowy(VI). Reakcję należy prowadzić w temperaturze  $-28 \div -26$  °C. Przebieg reakcji silnie zależy od temperatury. Schłodzenie mieszaniny reakcyjnej poniżej  $-28$  °C powoduje zahamowanie reakcji i gromadzenie się nieprzereagowanego substratu w kolbie. Zbyt wysoka temperatura powoduje rozkład dinitroaminy. Ogrzanie mieszaniny reakcyjnej do  $-22$  °C powodowało w większości przypadków wykipienie mieszaniny reakcyjnej. Jest to najbardziej niebezpieczny etap syntezy ADN metodą II. W celu poprawy bezpieczeństwa tego etapu można zamienić mieszaninę nitrującą kwas azotowy(V) - kwas siarkowy(VI) na sole nitroniowe. Taka zamiana pozwala na prowadzenie nitrowania N-nitroaminy w temperaturze od  $-40$  °C do  $+20$  °C. Jednak, jak wspomniałem we wstępie, takie czynniki nitrujące są zbyt drogie do stosowania ich w skali przemysłowej.

Produktami pośrednimi w II metodzie syntezy ADN jest N,N'-dinitromocznik oraz N - nitroamina. Są to związki o niskiej stabilności termicznej. Temperatura onset rozkładu (temperatura ekstrapolowanego początku rozkładu wyznaczana z przecięcia linii bazowej i linii stycznej do wstępującej części piku) N,N'-dinitromocznika to  $84$  °C,  $T_{\max} = 89$  °C. Temperatura onset rozkładu N – nitroaminy to  $77$  °C ( $T_{\max} = 81$  °C). Wszystkie operacje z tymi związkami należy wykonywać bardzo ostrożnie. Przy zastosowaniu „Reguły 100” [12] maksymalna bezpieczna temperatura prowadzenia operacji technologicznych to  $11 \div 19$  °C. W warunkach destabilizujących (np. zanieczyszczenie kwasami) temperatura ta będzie jeszcze niższa. Synteza soli amonowej dinitroaminy z mocznika jest wieloetapowa i czasochłonna. Przebiega z wydajnością około 25%. Prowadzenie syntezy ADN-u według metody II w większej skali byłoby niebezpieczne.

Synteza ADN z soli potasowej kwasu sulfamidowego (metoda III) jest dwuetapowa i przebiega z wydajnością około 50%. Zależność względnej wydajności reakcji nitrowania soli potasowej kwasu sulfamidowego od temperatury kondycjonowania przedstawiłem na Rys. 5.



Rys. 5. Zależność względnej wydajności reakcji nitrowania soli potasowej kwasu sulfamidowego od temperatury kondycjonowania.

Wydajność reakcji nitrowania soli potasowej kwasu sulfamidowego zależy od temperatury. Zalecana temperatura reakcji to  $-40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Zmiany temperatury reakcji o  $10^{\circ}\text{C}$  powodują spadek względnej wydajności o około 50%. W tej metodzie używa się tanich i ogólnie dostępnych substratów. Ta reakcja jest mało czasochłonna. Reakcja jest bezpieczna, ponieważ zakres temperatur, w których można ją prowadzić z małym spadkiem wydajności to około  $10^{\circ}\text{C}$ . W metodzie tej wydzielanym półproduktem jest sól potasowa dinitroaminy (KDN). Związek ten posiada zadowalającą stabilność termiczną. Rozkład próbki KDN przebiega dwuetapowo, temperatury onset  $T_{\text{onset1}} = 189^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{onset2}} = 211^{\circ}\text{C}$ , temperatury maksimum szybkości rozkładu to odpowiednio  $T_{\text{max1}} = 211^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max2}} = 224^{\circ}\text{C}$ . Przy wykorzystaniu reguły 100 wyznaczyłem maksymalną bezpieczną temperaturę procesów technologicznych KDN równą  $119^{\circ}\text{C}$ . Maksymalna bezpieczna temperatura procesów technologicznych z udziałem KDN jest wyższa o około  $100^{\circ}\text{C}$  w porównaniu do związków pośrednich wydzielanych w metodzie II. W tab. 1. porównałem adiabatyczny wzrost temperatury reakcji nitrowania  $\Delta T_{\text{ad}}$  i warunki prowadzenia reakcji otrzymania ADN-u trzema metodami syntezy.

Tab. 1. Porównanie adiabatycznego wzrostu temperatury  $\Delta T_{\text{ad}}$ , warunków prowadzenia reakcji syntezy ADN-u trzema metodami: z amoniaku (metoda I), mocznika (metoda II) i soli potasowej kwasu sulfamidowego (metoda III).

| Warunki  | Metoda I | Metoda II                    | Metoda III      |
|--|----------|------------------------------|-----------------|
| Substrat   | amoniak  | mocznik                      | kw. sulfamidowy |
| Temperatura nitrowania ( $^{\circ}\text{C}$ )                    | -80      | -28                          | -40             |
| Wzrost temperatury $\Delta T_{\text{ad}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 71       | 564 (etap 1)<br>191 (etap 2) | 284             |
| Czasochłonność   | wysoka   | wysoka                       | niska           |



Metoda I charakteryzuje się wysokim bezpieczeństwem prowadzenia syntezy, tanimi substratami. W tej metodzie syntezę ADN-u prowadzi się w najniższej temperaturze. Dużą zaletą tej metody jest bardzo mały adiabatyczny wzrost temperatury reakcji  $\Delta T_{ad}$ . Dla pierwszego etapu syntezy ADN metodą II oznaczono bardzo wysoki adiabatyczny wzrost temperatury. Niewielkie zaburzenia w odbiorze ciepła z układu mogą spowodować gwałtowne ogrzanie mieszaniny reakcyjnej prowadzące do niekontrolowanego rozkładu produktu. Jest to szczególnie niebezpieczne, ponieważ w tej reakcji możliwy zakres temperatur nitrowania jest bardzo wąski. Jeszcze trudniejszy w przeprowadzeniu jest ostatni etap syntezy, w którym zakres temperatur prowadzenie reakcji to ok. 4°C. Metoda III syntezy ADN jest stosunkowo bezpieczna i mało czasochłonna a otrzymany produkt charakteryzuje się wysoką czystością. Zaproponowałem metodę III do otrzymywania ADN w większej skali.

### **Optymalizacja syntezy ADN.**

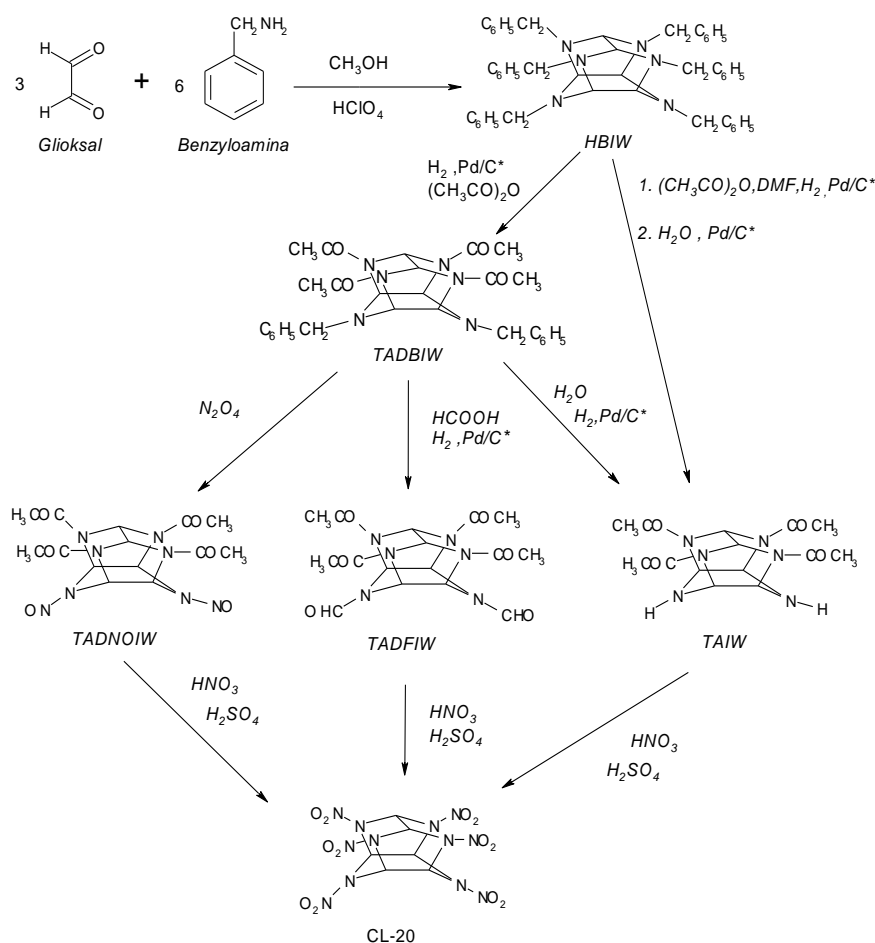
Wyniki badań dotyczących syntezy soli amonowej dinitroaminy przedstawiłem w publikacji **H1**. Głównym celem badań była optymalizacja syntezy soli potasowej dinitroaminy (KDN), półproduktu w syntezie ADN. Zwiększenie wydajności obniży koszt jednostkowy syntezy ADN, co ułatwi konkurencję tego utleniacza z AP. Szczególnie ważnymi czynnikami wpływającymi na przebieg reakcji otrzymywania KDN są: skład mieszaniny nitrującej, temperatura i czas prowadzenia reakcji nitrowania. Badania nad syntezą ADN rozpocząłem na doktoracie. Poszukiwałem nowych mieszanin nitrujących. Z przeprowadzonych badań wynikało, że najkorzystniej jest zastosować mieszaninę nitrującą kwas azotowy(V) dymiący i kwas siarkowy(VI) stęż. Optymalizowałem również czas i temperaturę prowadzenia procesu. Najwyższą wydajność uzyskałem w temperaturze -40 °C po 25 minutach kondycjonowania. W tych warunkach powstający produkt jest stabilny. W niższych temperaturach niższa wydajność reakcji związana jest z dużą lepkością mieszaniny reakcyjnej powodującą miejscowe przegrzania mieszaniny i rozkład produktu. W wyższych temperaturach produkt jest niestabilny i ulega rozkładowi. Badania nad optymalizacją syntezy kontynuowałem po doktoracie. Badałem wpływ składu i ilości mieszaniny nitrującej na wydajność procesu nitrowania. Modyfikowałem proces hydrolizy i zobojętniania mieszaniny nitrującej oraz proces wydzielania produktu w celu ograniczenia kosztów wytwarzania ADN. W wyniku przeprowadzonych badań **wydajność reakcji uległa zwiększeniu z 50 do 55%**. Dzięki optymalizacji poszczególnych etapów syntezy KDN-u udało się uzyskać: **zmniejszenie zużycia surowców** ( $H_2SO_4$  o 30%, KOH o 10%), **ograniczenie strat produktu** na poszczególnych etapach i **zmniejszenie energochłonności procesu**.

### **Dalsze plany badawcze**

Plany badawcze związane z solą amonową dinitroaminy będą dotyczyły zwiększania skali syntezy tego utleniacza. ADN jest związkami o niskiej stabilności termicznej, rozkłada się pod wpływem światła i jest higroskopijny. Sól amonowa dinitroaminy w formach użytkowych jest stosowana w postaci granulowanej i dlatego będę prowadził badania nad jego stabilizacją i granulacją.

## Synteza CL-20

W swojej pracy naukowej najwięcej czasu poświęciłem na syntezę i badanie właściwości CL-20. Badania nad syntezą CL-20 rozpocząłem w trakcie doktoratu, gdzie prowadziłem eksperymenty w skali laboratoryjnej. Po doktoracie kontynuowałem badania nad syntezą CL-20 biorąc udział w projekcie badawczym Narodowego Centrum Badań i Rozwoju Nr 0 R00 0018 09 „Opracowanie technologii nowoczesnych, wysokoenergetycznych i mało wrażliwych materiałów wybuchowych w skali wielkolaboratoryjnej”. W ramach tych badań powstały publikacje **H3**, **H6**, **H9**, zgłoszenia patentowe P-404748, 2013, know-how nr WP/53/2013 i wdrożenie w Zakładach Chemicznych „NITRO-CHEM” S.A. w Bydgoszczy. Synteza CL-20 jest czteroetapowa. W pierwszym etapie otrzymuje 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (HBIW) w wyniku kondensacji gliksalu z benzyloaminą w obecności katalizatora kwasowego. W drugim etapie w wyniku debenzylacji otrzymuje się 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu (TADBIW). W trzecim etapie usuwa się pozostałe dwie grupy benzyłowe, w zależności od warunków eksperymentu otrzymując odpowiednio 2,6,8,12-tetraacetylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TAIW), 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dinitrozo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADNOIW) lub 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dibformylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADFIW), które następnie nitrowane są do CL-20. Schemat syntezy CL-20 przedstawiłem na Rys. 6.



Rys. 6. Schemat syntezy 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu.

Klatka izowurcytanu powstaje w wyniku kondensacji trzech cząsteczek gliksalu z sześcioma cząsteczkami benzyloaminy. W zależności od warunków prowadzenia reakcji i wykorzystanego rozpuszczalnika reakcja przebiega z wydajnością 60 - 89%. Niska wydajność syntezy HBIW związana jest z biegnącymi konkurencyjnymi reakcjami prowadzącymi do powstania znacznych ilości zanieczyszczeń, które należy usunąć przed kolejnym etapem syntezy. Zbyt duża zawartość zanieczyszczeń w HBIW może zatruć katalizator i znacząco zmniejszyć wydajność drugiego etapu reakcji. Dlatego też bardzo ważna jest odpowiednia czystość HBIW użytego do debenzylacji. Podstawową metodą oczyszczania HBIW jest krystalizacja z acetonitrylu. Opisanie są również inne rozpuszczalniki stosowane do oczyszczania HBIW przez krystalizację, takie jak octan etylu, mieszanina octan etylu - etanol oraz inne sposoby pozwalające na uzyskanie HBIW o zadowalającej czystości. Pierwszym sposobem jest zmiana stosunku benzyloaminy do gliksalu ze stechiometrycznego na zawierający nadmiar benzyloaminy. Wykorzystanie nadmiaru benzyloaminy pozwala na uzyskanie HBIW o większej czystości, jednak ten sposób znacząco podnosi koszt wytworzenia, co dyskwalifikuje go z zastosowania w dużej skali. Krystalizacja HBIW jest metodą pozwalającą na uzyskanie produktu o zadowalającej czystości. Jednak proces krystalizacji jest czasochłonny, przebiega z niską wydajnością i wymaga użycia dużych ilości rozpuszczalników, co dyskwalifikuje tę metodę oczyszczania do zastosowania w przemyśle. Dlatego też konieczne było otrzymanie taniej i skutecznej metody oczyszczania HBIW.

Badania nad oczyszczaniem HBIW rozpocząłem od otrzymania go dwoma metodami, wykorzystując jako medium reakcyjne acetonitryl (ACN) i metanol (MeOH) (**H6**). Oznaczyłem czystość uzyskanych próbek za pomocą analizy DSC, uzyskując odpowiednio dla HBIW<sub>ACN</sub> 90,9%<sub>mol</sub> oraz dla HBIW<sub>MeOH</sub> 92,8%<sub>mol</sub>. Surowe HBIW nie nadaje się do wykorzystania go w drugim etapie syntezy CL-20, reakcji debenzylacji HBIW. Reakcja ta zachodzi w obecności katalizatora palladowego Pd/C\*, który łatwo może ulec zatruciu przez zanieczyszczenia obecne w surowym HBIW. HBIW wymaga oczyszczenia przed dalszym wykorzystaniem go. Porównałem metody oczyszczania HBIW opisane w literaturze polegające na krystalizacji HBIW z takich rozpuszczalników jak: ACN, octan etylu (AcOEt) i mieszaniny octan etylu / etanol (AcOEt/EtOH). Ilości rozpuszczalników, które wykorzystałem do krystalizacji były zgodne z opisem literaturowym. Próbki po krystalizacji zbadałem za pomocą analizy DSC. Ilości wykorzystanych rozpuszczalników, wydajności oczyszczania i uzyskane czystości próbek HBIW przedstawiłem w Tab. 2. Każdy z zastosowanych rozpuszczalników pozwolił na efektywne oczyszczenie surowego HBIW. Otrzymałem próbki o czystości od 97,5%<sub>mol</sub> do 99,9%<sub>mol</sub>. Najmniejszą czystość uzyskałem po krystalizacji z ACN a najwyższą po krystalizacji z mieszaniny AcOEt i EtOH. W tej krystalizacji uzyskałem także najwyższą wydajność wynoszącą ok. 80%.

Tab. 2. Ilości wykorzystanych rozpuszczalników, wydajności oczyszczania i czystości oczyszczonych próbek HBIW otrzymanego w reakcjach prowadzonych w ACN i MeOH.

| Rozpuszczalnik                              | Ilość rozpuszczalnika na 1 g HBIW [ml] | Czystość HBIW [% <sub>mol</sub> ] | Wydajność [%] |
|---|--|-----------------------------------|---------------|
| HBIW otrzymane w reakcji prowadzonej w ACN  |  |                                   |               |
| ACN   | 256                                    | 97,7                              | 67            |
| AcOEt                                       | 20                                     | 99,9                              | 46            |
| AcOEt i EtOH<br>1:1 (v:v)                   | 40                                     | 99,9                              | 78            |
| HBIW otrzymane w reakcji prowadzonej w MeOH |  |                                   |               |
| ACN   | 256                                    | 97,5                              | 76            |
| AcOEt                                       | 20                                     | 98,1                              | 47            |
| AcOEt i EtOH<br>1:1 (v:v)                   | 40                                     | 98,9                              | 80            |

Oczyszczanie przez krystalizację związane jest z dużymi stratami HBIW i dużym zużyciem rozpuszczalników od 20 ml (dla AcOEt) do 256 ml (dla ACN) na 1 g surowego HBIW, co prowadzi do znaczącego zwiększenia kosztu otrzymania produktu końcowego. Dlatego też poszukiwaliśmy tańszej i prostszej metody oczyszczania. Metodą tą okazało się kondycjonowanie HBIW we wrzącym metanolu. Porównałem oczyszczanie HBIW<sub>MeOH</sub> w MeOH i w MeOH z dodatkiem węgla sodu, ponieważ HBIW rozkłada się w środowisku kwaśnym. W Tab. 3 przedstawiłem wydajności oczyszczania i czystości próbek HBIW po oczyszczaniu.

Tab. 3. Wydajności oczyszczania i czystości oczyszczonych próbek HBIW otrzymanego w reakcji prowadzonej w MeOH.

| Metoda oczyszczania                                | Ilość MeOH na 1 g HBIW [ml] | Czystość HBIW [% <sub>mol</sub> ] | Wydajność [%] |
|--|-----------------------------|-----------------------------------|---------------|
| MeOH   | 13                          | 94,7                              | 90            |
| MeOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>              | 13                          | 96,3                              | 99            |
| I MeOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>II MeOH | 25                          | 96,8                              | 97            |

Kondycjonowanie próbek surowego HBIW<sub>MeOH</sub> we wrzącym metanolu spowodowało zwiększeniem ich czystości. Zaobserwowałem korzystny wpływ dodatku roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na proces oczyszczania HBIW. Dodanie węgla sodu spowodowało otrzymanie próbki HBIW o czystości 96,3%, większej o 1,6% w porównaniu do procesu prowadzonego bez dodatku węgla. Proces oczyszczania z dodatkiem węgla sodu przebiegł z większą wydajnością w porównaniu do procesu prowadzonego w samym metanolu, odpowiednio 99% do 90%. Przeprowadziłem również oczyszczanie dwuetapowe HBIW. Pierwszy etap polegał na kondycjonowaniu surowego HBIW w MeOH z dodatkiem węgla sodu, drugi etap polegał

na kondycjonowaniu we wrzącym metanolu. W pierwszym etapie uzyskałem próbkę o czystości 96,3%, w drugim 96,8%. W pierwszym etapie oczyszczania usunięto 3,5% zanieczyszczeń, w drugim 0,5%. Prowadząc syntezę w skali laboratoryjnej nie ma potrzeby stosowania dwuetapowego oczyszczania HBIW. Zwiększając skalę syntezy może się okazać konieczne stosowanie dwuetapowego oczyszczania. W celu oceny dostatecznego stopnia oczyszczania HBIW przeprowadziliśmy reakcję jego debenzylacji. Uzyskana wysoka wydajność tej reakcji (ok. 80%) potwierdziła przydatność tej metody do oczyszczania surowego HBIW otrzymanego w reakcji prowadzonej w MeOH.

Opracowaną metodę zastosowałem do oczyszczania surowego HBIW<sub>ACN</sub> otrzymanego w reakcji prowadzonej w ACN. W wyniku dwuetapowego oczyszczania we wrzącym metanolu uzyskałem HBIW o czystości 93,8% z wydajnością 91%. W tym przypadku metoda oczyszczania polegająca na kondycjonowaniu we wrzącym metanolu okazała się mniej skuteczna. Spowodowane jest to obecnością zanieczyszczeń słabo rozpuszczalnych w metanolu. Zastosowałem modyfikację metody oczyszczania polegającą na dodaniu AcOEt do MeOH. Przeprowadziłem oczyszczanie surowego HBIW tą metodą. W Tab. 4 przedstawiłem wydajności oczyszczania i czystości próbek HBIW otrzymanego w reakcji prowadzonej w ACN po oczyszczeniu we wrzącej mieszaninie MeOH/AcOEt.

Tab. 4. Wydajności oczyszczania we wrzącej mieszaninie MeOH/AcOEt i czystości próbek po oczyszczeniu HBIW otrzymanego w reakcji prowadzonej w ACN.

| Metoda oczyszczania  | Ilość MeOH na 1 g HBIW [ml] | Ilość AcOEt na 1 g HBIW [ml] | Czystość HBIW [% <sub>mol</sub> ] | Wydajność [%] |
|--|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| MeOH, AcOEt  | 13                          | 2                            | 92,9                              | 90            |
| MeOH, AcOEt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                   | 13                          | 2                            | 93,7                              | 95            |
| MeOH, AcOEt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                   | 13                          | 4                            | 95,4                              | 94            |
| MeOH, AcOEt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                   | 13                          | 6                            | 96,7                              | 89            |
| MeOH, AcOEt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                   | 13                          | 8                            | 96,6                              | 88            |
| I MeOH, AcOEt, II MeOH, AcOEt,                                 | 25                          | 4                            | 93,2                              | 86            |
| I MeOH, AcOEt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> II MeOH, AcOEt, | 25                          | 4                            | 94,8                              | 92            |
| I MeOH, AcOEt, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> II MeOH, AcOEt, | 25                          | 8                            | 96,8                              | 91            |

Zastosowanie mieszaniny MeOH/AcOEt zamiast MeOH do oczyszczania HBIW otrzymanego w reakcji prowadzonej w ACN powoduje zwiększenie czystości HBIW po procesie. Zadowalające wyniki oczyszczania otrzymałem dla jednoetapowego procesu, w którym wykorzystałem do kondycjonowania na 1 g HBIW<sub>ACN</sub> mieszaninę 10 ml MeOH i 6 ml AcOEt oraz 3 ml MeOH do przemywania próbki. Porównywalne wyniki otrzymałem dla

dwuetapowego oczyszczania, w którym do pierwszego i drugiego etapu wykorzystano po 10 ml MeOH i 4 ml AcOEt. Kondycjonowanie surowego HBIW<sub>ACN</sub> we wrzącej mieszaninie MeOH/AcOEt z dodatkiem węglanu sodu pozwala na otrzymanie produktu o zadowalającej czystości, który może być użyty do następnego etapu syntezy.

Badania przeprowadzone w naszym zakładzie nad otrzymywaniem HBIW w skali laboratoryjnej pozwoliły na wybranie metanolu jako najlepszego rozpuszczalnika do przemysłowej syntezy HBIW oraz kwasu chlorowego(VII) HClO<sub>4</sub> lub kwasu siarkowego(VI) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako katalizatora. W ramach projektu rozwojowego, w którym byłem wykonawcą zaprojektowano i zbudowano w Zakładach Chemicznych Nitro-Chem S.A. w Bydgoszczy instalację pilotażową do syntezy CL-20. Celem prac badawczych było przeprowadzenie syntezy HBIW w skali doświadczalnej. Dodatkowo badaliśmy wpływ odchyleń parametrów procesu na wydajność reakcji prowadzonej w skali doświadczalnej. Na zbudowanej instalacji przeprowadziliśmy badania nad syntezą HBIW w powiększonej skali. Wyniki badań przedstawiłem w publikacji **H9**. Skala reakcji została zwiększona 30-krotnie. Celem prac było potwierdzenie możliwości otrzymywania HBIW w skali pilotażowej. Do jednej szarży wykorzystaliśmy 210 kg metanolu, 15 kg wody, 9,9 kg (59,1 mol) 60% kwasu chlorowego(VII), 49,0 kg (453 mol) benzyloaminy, 30,1 kg (207 mol) 40% glioksalu, do oczyszczania wykorzystaliśmy 600 kg metanolu i 0,5 kg (4,7 mol) węglanu sodu. Dane dotyczące przeprowadzonych syntez HBIW przedstawiłem w Tab. 5.

Tab. 5. Warunki reakcji i uzyskane wydajności HBIW w reakcji prowadzonej w 300 l reaktorze.

| Nr | Czas dozowania [h] | Czas reakcji [h] | Wydajność surowego HBIW [kg, (%)] | Czystość [% <sub>mol</sub> ] |
|----|--------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 1  | 2                  | 4                | 34,9 (71,2%)                      | 88,7                         |
| 2  | 2                  | 4                | 34,3 (70,0%)                      | 95,1                         |
| 3  | 2                  | 6                | 36,3 (74,1%)                      | 94,8                         |
| 4  | 2                  | 10               | 34,7 (70,8%)                      | 91,4                         |
| 5  | 6                  | 14               | 36,1 (73,7%)                      | 94,7                         |
| 6* | 6                  | 14               | 36,5 (83,1%)                      | 96,6                         |

\* - zastosowano 23% nadmiar benzyloaminy.

Reakcje przebiegły ze zbliżoną wydajnością. W przypadku syntezy nr 1 uzyskaliśmy produkt o niskiej czystości wynoszącej 88,7%. Było to związane z trudnościami z sączeniem mieszaniny reakcyjnej i przemywaniem produktu na nuczycy. Zbadaliśmy jak wydłużenie czasu reakcji i dozowania glioksalu w tej skali będą wpływać na wydajność reakcji HBIW (syntezy 3-5). Dla syntez nr 3 i 5 uzyskaliśmy niewielki wzrost wydajności reakcji przy zachowaniu porównywalnej czystości produktu. Podczas wydzielania produktu w syntezie nr 4 były problemy z sączeniem i przemywaniem produktu, co spowodowało uzyskanie produktu o mniejszej czystości. Przeprowadziliśmy jedną syntezę stosując 23% nadmiar benzyloaminy.

Reakcja przebiegła z wydajnością większą o około 10%. Zgodnie z oczekiwaniem otrzymano produkt o wyższej czystości wynoszącej 96,6%. Wykonaliśmy również jedną syntezę zastępując drogi kwas chlorowy(VII) kwasem siarkowym(VI). Przebieg reakcji był zbliżony do reakcji prowadzonej w obecności kwasu chlorowego(VII). Otrzymaliśmy 33,6 kg HBIW z wydajnością nieznacznie mniejszą niż przy zastosowaniu kwasu chlorowego(VII), wynosiła ona 68,6%. Czystość otrzymanego HBIW była także zadawalająca i porównywalna z czystością HBIW otrzymywanego w poprzednich syntezach.

W syntezie prowadzonej w skali przemysłowej istotna jest optymalizacja procesu w aspekcie ograniczenia kosztów produkcji, na który wpływa przede wszystkim koszt surowców. Na jedną szarżę HBIW (35 kg) potrzeba 1100 kg metanolu – 1350 zł, 49 kg benzyloaminy – 900 zł, 10 kg kwasu chlorowego(VII) – 1600 zł, 28 kg 40% roztworu glioksalu – 180 zł, 0,5 kg węglanu sodu < 5 zł. Oszacowany koszt surowców na wyprodukowanie jednostki HBIW to 115 zł/kg. Na koszt wytworzenia HBIW będą miały jeszcze wpływ inne koszty, takie jak: koszty pracy, analiz, stałe koszty itd. W produkcji wykorzystano tani rozpuszczalnik metanol. Ze względu na wykorzystywaną jego dużą ilość wpływa on znacząco na końcową cenę produktu. Cena metanolu stanowi ponad 30% ceny wszystkich odczynników. Koszty produkcji można znacząco zmniejszyć stosując regenerację metanolu. Najprostsza metoda regeneracji polega na oddestylowaniu metanolu z przesączów po syntezie i oczyszczaniu. Wykonano takie badania w skali wielkolaboratoryjnej i z powodzeniem wykorzystano regenerowany rozpuszczalnik do przemywania i oczyszczania gotowego produktu. Niestety taki rozpuszczalnik zawiera zanieczyszczenia, przede wszystkim aldehyd mrówkowy i produkty jego reakcji z metanolem, które uniemożliwiają wykorzystanie go do syntezy HBIW. Dlatego też do syntezy należy wykorzystywać świeży rozpuszczalnik – stanowi on około 20% metanolu zużywanego w jednej szarży. Koszty produkcji można również zmniejszyć zastępując bardzo drogi kwas chlorowy(VII) kwasem siarkowym(VI). Cena kwasu chlorowego(VII) to około 40% ceny wszystkich odczynników. **Oprócz obniżenia kosztów produkcji bardzo ważnym aspektem jest zwiększenie bezpieczeństwa prowadzenia procesu.** Przeprowadzone badania w małej skali oraz synteza w skali pilotażowej wykazała, że wykorzystanie kwasu siarkowego(VI) spowoduje co prawda niewielki spadek wydajności produktu, ale większe będą oszczędności związane z jego niską ceną, wynoszącą około 1 zł/kg. Prowadzenie reakcji przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora sprawia, iż otrzymywany po syntezie zanieczyszczony rozpuszczalnik jest łatwy w regeneracji. Poddanie go destylacji frakcyjnej sprawia, że można ponownie użyć go w reakcji. Jest to związane z tym, że kwas siarkowy(VI) nie ma właściwości utleniających w odróżnieniu od kwasu chlorowego(VII). Szacuje się, że częściowy zawrót metanolu oraz zastąpienie kwasu chlorowego(VII) kwasem siarkowym(VI) pozwoli na obniżenie kosztu odczynników wytworzenia jednostki wagowej HBIW o około 50%. Oprócz kosztu reagentów znaczący wpływ na koszt wytworzenia jednostki wagowej HBIW będzie miała wpływ zdolność produkcyjna instalacji. Zmniejszając czas trwania syntezy zmniejszamy koszty robocizny i zwiększamy zdolność produkcyjną instalacji.

### **Dalsze plany badawcze**

Podczas syntezy CL-20 otrzymuje się związek o czystości ok. 95%. Aby można go było dalej zastosować konieczne jest jego oczyszczenie i otrzymanie odpowiedniej formy krystalograficznej. Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych prowadzi badania dotyczące opracowania technologii i instalacji pilotażowej oczyszczania i rekrytalizacji CL-20 na zlecenie Zakładów Chemicznych „NITRO-CHEM” S.A. z siedzibą w Bydgoszczy. Obecnie w ramach tej umowy prowadzę badania nad oczyszczaniem i krystalizacją CL-20. Udało mi się opracować nową metodę oczyszczania CL-20 pozwalającą na uzyskanie związku o czystości 99,5%. Formy użytkowe materiałów wysokoenergetycznych są to mieszaniny wielkoskładnikowe, o czym wspominałem we wstępie, dlatego w dalszej części badań zajmę się oznaczeniem kompatybilności CL-20 z innymi składnikami stosowanymi w formach użytkowych.



#### 4.4.2 Analiza procesu rozkładu MW

Do szacowania zagrożenia związanego z wybuchem cieplnym związków zawierających ugrupowania eksplozoforowe wymagane jest wyznaczenie takich parametrów jak energia aktywacji i czynnik przedwykładniczy, efekt cieplny reakcji, przewodnictwo cieplne, pojemność cieplna, powierzchnia wymiany ciepła, masa i geometria układu. Parametry takie jak energia aktywacji i czynnik przedwykładniczy, efekt cieplny reakcji oraz pojemność cieplną próbki można wyznaczyć za pomocą pomiarów DSC. Do wybuchu cieplnego może dojść już przy małym stopniu przereagowania, dlatego też wyznaczone parametry powinny opisywać początkowy etap procesu rozkładu. Dane uzyskane z pomiarów DSC pozwalają na wyznaczenie maksymalnej bezpiecznej temperatury prowadzenia procesów technologicznych TMS i temperatury kondycjonowania, w której dojdzie do wybuchu cieplnego po 24 h w warunkach adiabatycznych ADT<sub>24</sub>, temperatury samoprzyspieszającego rozkładu (SADT), indeksu chwilowej gęstości mocy (IPD), potencjału Koenena (KP).

Tak jak wspominałem we wstępie parametry kinetyczne wyznaczone są najczęściej z pomiarów wykonanych przy różnych szybkościach wzrostu temperatury w naczynkach niehermetycznych. Otwarte naczynko powoduje błędy oznaczenia efektu cieplnego rozkładu. Dodatkowo pewna część badanych związków ma wysoką prężność par poniżej temperatury rozkładu, co utrudnia lub wręcz uniemożliwia wykonanie pomiaru rozkładu całkowitego tych związków. Podczas rozkładu związków organicznych przebiega wiele reakcji równoległych i następczych. Zmieniając warunki reakcji zmieniamy udział poszczególnych reakcji w rozkładzie całkowitym, co powoduje zmiany w oznaczonych parametrach kinetycznych reakcji rozkładu (**H4**, **H7**). Najprostszą, nadal stosowaną metodą wyznaczania parametrów kinetycznych jest metoda Kissingera. W metodzie tej analizuje się przesunięcia ekstremum piku rozkładu wraz ze zmianą szybkości wzrostu temperatury. Dla maksymalnej szybkości reakcji można wyprowadzić równanie (1).

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[ \frac{E\beta}{RT_m^2} + Af'(\alpha_m) \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) \right] \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_m = 0 \quad (1)$$

gdzie:  $\alpha_m$  – stopień przereagowania dla maksymalnej szybkości reakcji,  $t$  – czas,  $A$  – czynnik przedekspotencjalny,  $E$  – energia aktywacji,  $\beta$  – szybkość wzrostu temperatury,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura,  $f'(\alpha) = df(\alpha)/d\alpha$ . Po przekształceniu uzyskujemy równanie (2).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E}f'(\alpha_m)\right) - \frac{E}{RT_{m,i}} \quad (2)$$

Równanie (2) pozwala na wyznaczenie parametrów  $A$  i  $Ea$  z zależności liniowej  $\ln(\beta T_p^2)$  od odwrotności temperatury ( $1/T$ ). Ograniczenie tej metody związane jest z faktem, że określenie dokładnej wartości energii aktywacji wymaga niezależności stopnia przereagowania dla maksymalnej szybkości reakcji od szybkości wzrostu temperatury. Taka niezależność występuje tylko dla reakcji, które można opisać modelem kinetycznym pierwszego rzędu

(F1). Ekstremum piku rozkładu obserwujemy dla dużego stopnia przereagowania (dla F1  $\alpha = 0,61$ ). Analiza właściwości układu przy dużym stopniu przereagowania dotyczy mieszaniny substancji macierzystej i produktów rozkładu (dla reakcji jednoetapowej) lub mieszaniny zawierającej tylko ślady substancji macierzystej (dla reakcji wieloetapowej, np. rozkładu trinitrotoluenu, 94% substancji przereagowuje do momentu wydzielenia 64% efektu cieplnego) [13]. Dlatego też wyznaczone parametry kinetyczne w przeważającej mierze opisują właściwości mieszaniny substancji macierzystej z półproduktami i produktami rozkładu. Parametry kinetyczne reakcji rozkładu wyznaczone metodą Kissingera opisują układ dla dużego stopnia przereagowania i dlatego nie powinny być stosowane do szacowania bezpieczeństwa użytkowania związków rozkładających się egzotermicznie.

W swojej pracy badawczej stosowałem dwa sposoby wyznaczania parametrów kinetycznych. Najczęściej wykonywałem serię pomiarów przy różnych szybkościach wzrostu temperatury. Następnie, w oparciu o metody izokonwersyjne, takie, jak: metoda Friedmana, metoda Ozawy-Flynn-Walla wyznaczałem parametry kinetyczne. Głównym założeniem metod izokonwersyjnych jest to, że szybkość reakcji przy stałym stopniu konwersji  $\alpha_i$  jest tylko funkcją temperatury. Można wyróżnić metody izokonwersyjne różniczkowe i całkowite. Przykładem różniczkowej metody izokonwersyjnej jest metoda Friedmana. Zgodnie z tą metodą dla serii pomiarów wykonanych przy różnych szybkościach wzrostu temperatur parametry kinetyczne można wyznaczyć z równania (3).

$$\ln \left[ \beta_i \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (3)$$

Przykładem całkowitej metody izokonwersyjnej jest metoda Ozawy-Flynn-Walla. Zgodnie z tą metodą dla serii pomiarów wykonanych przy różnych szybkościach wzrostu temperatur parametry kinetyczne można wyznaczyć z równania (4).

$$\ln \beta = \ln \left( \frac{A \cdot E}{R} \right) - \ln G(\alpha) - 5,3305 + 1,052 \cdot \frac{R}{R \cdot T} \quad (4)$$

Dla wartości średniej temperatury wykorzystanej w obliczeniach  $T_m$  należy wyznaczyć parametr  $s$  zgodnie z równaniem (5), a następnie współczynnik korekcyjny zgodnie z równaniem (6).

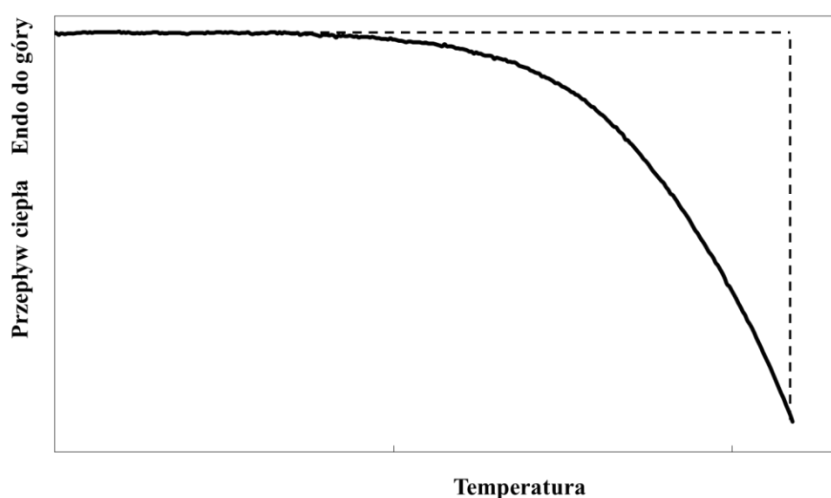
$$s = \frac{E}{R \cdot T_m} \quad (5)$$

$$F(s) = a_0 \cdot \left[ 1 + \frac{a_1 + s}{a_2 \cdot s + a_3 \cdot s^2} \right] \quad (6)$$

gdzie:  $a_0 = 0,94961$ ,  $a_1 = 7,72519$ ,  $a_2 = 4,557230$  i  $a_3 = 0,48906$ . Na obliczoną energię aktywacji należy wprowadzić poprawkę zgodnie z równaniem (7).

$$E_{kor} = \frac{E}{F(s)} \quad (7)$$

Wykorzystując metody izokonwersyjne wyznaczałem parametry kinetyczne dla różnych stopni przereagowania i śledziłem ich zmiany wraz ze zmianą stopnia przereagowania. Jednak przede wszystkim stosując te metody wyznaczałem parametry kinetyczne początkowego etapu rozkładu, które dotyczą rozkładu substancji macierzystej. Drugim sposobem, jaki stosowałem do wyznaczania parametrów kinetycznych początkowego etapu rozkładu, to modyfikacja metody Borchardta-Danielsa wykorzystująca rozkład częściowy. W metodzie Borchardta-Danielsa parametry kinetyczne wyznaczane są z pojedynczego pomiaru DSC [14]. W pomiarach rozkładu częściowego wykorzystuje się próbki o dużej masie i pomiar przerywa się w początkowym etapie rozkładu. Takie podejście nie jest zazwyczaj stosowane przez innych badaczy. Przykładową krzywą DSC częściowego rozkładu przedstawiłem na rys. 7.



Rys. 7. Typowa krzywa DSC częściowego rozkładu (linia gruba) i metoda wyznaczania pola powierzchni związanego z efektem cieplnym (linie przerywane).

Próbka podczas pomiaru ulega bardzo małemu stopniowi przereagowania, dlatego do wyznaczenia parametrów kinetycznych  $A$  i  $aE_a$  równania Arrheniusa można założyć model zerowego rzędu. W momencie zakończenia pomiaru stopień przereagowania  $\alpha_p$  równy jest 1, mimo tego, że rzeczywisty stopień przereagowania substancji jest bardzo mały, dlatego  $\alpha_p$  jest pozornym stopniem przereagowania. Zależność pomiędzy rzeczywistym a pozornym stopniem przereagowania można opisać równaniem (8).

$$\alpha = \alpha_p \left[ \frac{\Delta H_p}{\Delta H_t^0} \right] \quad (8)$$

gdzie:  $\Delta H_p$  - entalpia częściowego rozkładu próbki,  $\Delta H_t^0$  - entalpia rozkładu całej masy próbki (dla  $\alpha = 1$ ). Entalpię rozkładu całkowitego ( $\Delta H_t^0$ ) można wyznaczyć w oparciu o pomiar DSC dla całkowitego rozkładu próbki o masie poniżej 0,5 mg. Ponieważ stosunek entalpii rozkładu jest stały, to pozorny stopień przereagowania ( $\alpha_p$ ) jest proporcjonalny do stopnia przereagowania ( $\alpha$ ). Wynika z tego, że szybkości reakcji wyrażone przez te stopnie reakcji są

również proporcjonalne. Zależność pomiędzy szybkością reakcji wyrażoną za pomocą rzeczywistego i pozornego stopnia reakcji przedstawiłem za pomocą równania (9).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_p}{dt} \left( \frac{\Delta H_p}{\Delta H_t} \right) = A e^{E_a/RT} = \left( \frac{\Delta H_p}{\Delta H_t} \right) A_p e^{E_a/RT} \quad (9)$$

gdzie:  $A$  - czynnik przedeksponencjalny dla rzeczywistego stopnia reakcji,  $A_p$  - czynnik przedeksponencjalny dla pozornego stopnia reakcji.

Dla substancji, których temperatura topnienia jest poniżej temperatury rozkładu, ubytek substancji macierzystej po pomiarze można obserwować również poprzez zmianę entalpii topnienia. Aby obliczyć stopień przereagowania po pomiarze DSC ( $\alpha_f$ ) należy wykorzystać zmiany entalpii topnienia próbki. W tym celu należy założyć, że zanieczyszczenia nie tworzą roztworu stałego i są całkowicie rozpuszczalne w fazie ciekłej. Stopień przereagowania wyznacza się wtedy za pomocą równania (10).

$$\alpha_f = \frac{\Delta H_m - \Delta H_n}{\Delta H_m} \quad (10)$$

gdzie:  $\Delta H_m$  - entalpia topnienia przed procesem wyznaczoną z pierwszego pomiaru DSC,  $\Delta H_n$  - entalpia topnienia z kolejnego pomiaru wykonanego na tej samej próbce po kondycjonowaniu termicznym. Z ostatniego równania (10) i (9) wynika, że parametry przedeksponencjalne muszą spełniać zależność (11).

$$A = \alpha_f \cdot A_p \quad (11)$$

gdzie:  $A$  - czynnikiem przedeksponencjalny dla rzeczywistego stopnia reakcji,  $A_p$  - czynnikiem przedeksponencjalny dla pozornego stopnia reakcji.

Do analizy procesu rozkładu można również wykorzystać badanie równowagi ciekryształa. Wprowadzając założenia: składniki całkowicie mieszają się w fazie ciekłej i całkowicie nie mieszają się w fazie stałej, entalpia topnienia składników w rozpatrywanym zakresie temperatur jest w przybliżeniu niezależna od temperatury, roztwór jest na tyle rozcieńczony, że jego właściwości można opisać modelem roztworu doskonałego, stężenie molowe zanieczyszczeń - czystość badanego związku można wyznaczyć z równania kriometrycznego (12) [15].

$$T_m = T_m^0 - \frac{R \cdot (T_m^0)^2}{\Delta H_m} \cdot x \cdot \frac{1}{F} \quad (12)$$

gdzie:  $F$  - stopień stopienia próbki,  $x$  - rzeczywisty ułamek molowy zanieczyszczeń,  $T_m^0$  - temperatura topnienia idealnie czystej substancji,  $T_m$  - temperatura topnienia próbki,  $\Delta H_m$  - entalpia topnienia

Podczas wykonywania analizy termicznej próbka ulega zanieczyszczeniu produktami rozkładu. Prowadząc pomiar do arbitralnie wybranej temperatury końcowej  $T_f$  następuje przyrost zanieczyszczeń ( $\Delta x$ ), który równy jest różnicy pomiędzy ułamkiem molowym

zanieczyszczenia próbki użytej do badań  $x^0$  i próbki po rozkładzie  $x_f$ . Przyrost zanieczyszczeń równy jest rzeczywistemu ułankowi molowemu zanieczyszczeń  $x$  związanych z termicznym rozkładem.

$$\Delta x = x^0 - x_f = \sum_i x_i \quad (13)$$

gdzie  $x_i$  – ułamek molowy produktu rozkładu „i”. Wprowadzając założenie, że podczas rozkładu jednej cząsteczki substancji badanej powstaje jedna cząsteczka zanieczyszczenia fazy ciekłej, a pozostałe lotne zanieczyszczenia znajdują się w fazie gazowej to wartość rzeczywistego ułamka molowego zanieczyszczeń ( $\Delta x$ ) powinna być równa stopniowi przereagowania  $\alpha_f$ . Jeżeli wartość parametru ( $\Delta x$ ) jest większa od parametru  $\alpha_f$  to oznacza, że z jednej cząsteczki związku powstaje średnio więcej niż jedna cząsteczka zanieczyszczeń fazy ciekłej. Jednak, gdy wartość parametru ( $\Delta x$ ) będzie mniejsza od parametru  $\alpha_f$  to cząsteczki produktów rozkładu znajdujące się w fazie ciekłej łączą się i tworzą związki o większej masie cząsteczkowej niż związek wyjściowy. Wielkość tych asocjacji można zdefiniować tzw. średnią liczbą samo-agregacji  $\lambda$ , którą można obliczyć na podstawie równania (14)[15].

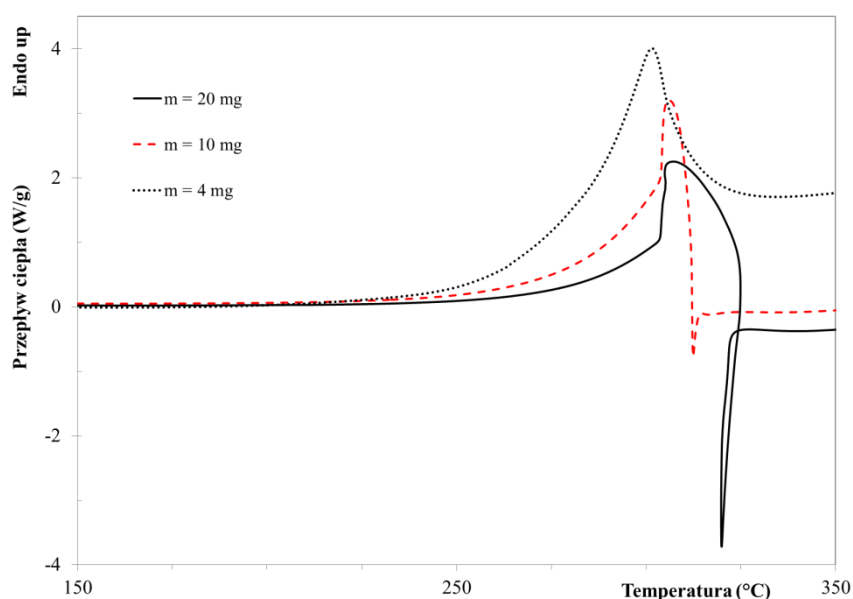
$$\Delta x = \frac{\alpha_f}{\lambda - \lambda \cdot \alpha_f + \alpha_f} \quad (14)$$

### Wpływ warunków eksperymentu na przebieg procesu rozkładu

Podstawowym problemem związanym z wyznaczaniem parametrów kinetycznych początkowego etapu rozkładu MW jest dobór warunków pomiarowych, takich jak masa próbki, typ naczynka, szybkość wzrostu temperatury. Naczynka pomiarowe stosowane zazwyczaj w analizie termicznej pozwalają na wykonanie pomiarów na próbkach o masie do kilkudziesięciu miligramów. Są oczywiście przyrządy pozwalające na wykonanie pomiaru na próbce o masie kilkadziesiąt gramów lub większej. Niestety niekontrolowany rozkład próbki o tak dużej masie stwarza zagrożenie utraty zdrowia dla operatora i zniszczenia przyrządu pomiarowego. Niekontrolowany rozkład próbki nawet o masie kilku mg może doprowadzić do uszkodzenia aparatu. Masa próbki wykorzystana w pomiarach zależy też od rodzaju naczynka pomiarowego i typu pomiaru. W naczynkach niehermetycznych podstawowym ograniczeniem jest moc cieplna generowana w reakcji i możliwość przebiegu rozkładu w sposób niekontrolowany. Wykonując pomiary w naczynkach hermetycznych należy zwrócić uwagę nie tylko na efekt cieplny reakcji, ale również na gazowe produkty rozkładu. Wyróżniamy dwa typy pomiarów rozkładu całkowity i częściowy. Podczas rozkładu częściowego powstają niewielkie ilości gazowych produktów i masa próbki może wynosić do kilkunastu miligramów. Podczas rozkładu całkowitego próbki MW powstają duże ilości gazowych produktów i dlatego w naczynkach hermetycznych standardowych masa próbki nie może przekraczać 0,5 mg. W naczynkach hermetycznych ciśnieniowych masa próbki może być większa i wynosić do kilku miligramów. Wadą naczynek hermetycznych ciśnieniowych jest ich masa, a dokładniej związana z nią duża pojemność i bezwładność cieplna. Z tego powodu naczynka tego typu zazwyczaj nie są stosowane w badaniach DSC rozkładu MW.

W celu wyznaczenia parametrów kinetycznych należy wykonać pomiary przy różnych szybkościach wzrostu temperatury. Im większe różnice zastosowanych szybkości wzrostu temperatury, tym większe przesunięcie temperaturowe piku rozkładu i tym większa dokładność wyznaczenia parametrów kinetycznych. W badaniach stosowałem szybkości wzrostu temperatury od 0,5 do 16 °C·min<sup>-1</sup>. Wysoka szybkość wzrostu temperatury może doprowadzić do niekontrolowanego rozkładu próbki, szczególnie dla próbek o dużej masie. Dlatego też **dobierając masę próbki do badań należy wykonywać pomiary przy największej, zaplanowanej szybkości wzrostu temperatury.**

Wpływ masy próbki na przebieg procesu rozkładu przedstawiłem w publikacji opisującej właściwości termiczne TEX (**H5**). W celu zbadania wpływu masy próbki na proces ubytku masy wykonałem pomiary TG-DSC próbek TEX o masach 4, 10 i 20 mg. Uzyskane krzywe DSC przedstawiłem na rys. 8.

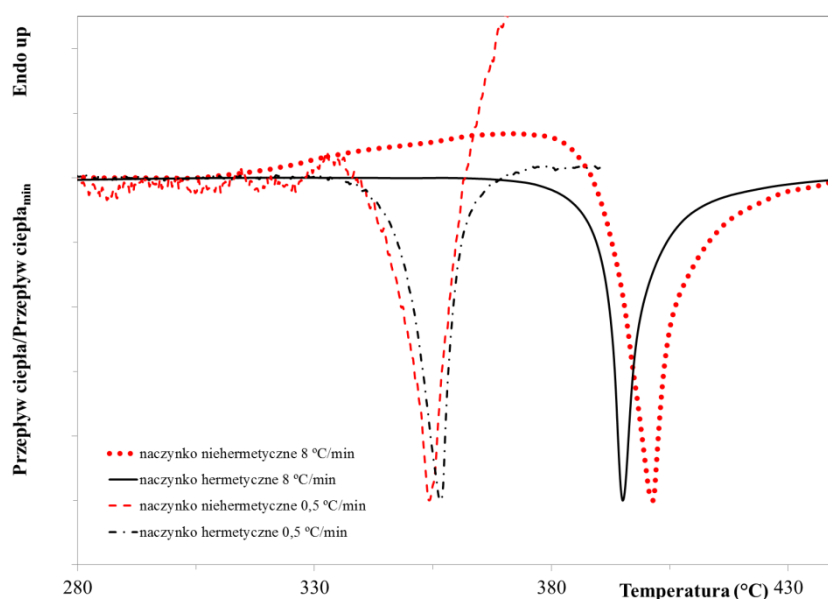


Rys. 8. Krzywe DSC próbek TEX o masie 4, 10 i 20 mg, pomiary w naczynkach otwartych dla szybkości wzrostu temperatury  $\beta = 16^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Ubytek masy w pomiarze TG-DSC próbki o masie 4 mg związany był tylko z efektem endotermicznym, dla próbki o masie 10 mg na proces endotermiczny nakładał się proces egzotermiczny. Ubytek masy w pomiarze TG-DSC próbki o masie 20 mg w pierwszym etapie był endotermiczny, który następnie przeszedł w niekontrolowany egzotermiczny rozkład. W wyniku przeprowadzonych dalszych badań stwierdziłem, że podczas pomiarów przebiegały dwa procesy: sublimacja i rozkład termiczny próbki. Dla małych mas i niskich szybkości wzrostu temperatury ubytek masy próbki związany był przede wszystkim z procesem sublimacji. Zwiększając masę próbki i szybkość wzrostu temperatury zwiększeniu ulegał udział procesu rozkładu w ubytku masy próbki. Dla próbki o masie 20 mg końcowy etap ubytku masy przebiegał w sposób niekontrolowany. Nie powinno się wykorzystywać takich pomiarów do wyznaczenia parametrów kinetycznych. **Należy tak dobierać masę próbki, aby proces rozkładu przebiegał w sposób kontrolowany przy maksymalnej szybkości wzrostu temperatury.**

Badalem proces rozkładu termicznego PYX (**H8**). Pierwszy pomiar wykonałem dla próbki o masie 2 mg z szybkością wzrostu temperatury  $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Rozkład przebiegł w sposób niekontrolowany. Wskazuje to na wysoką pozorną energię aktywacji i duży efekt cieplny rozkładu PYX. Stopniowo zmniejszałem masę próbki, niestety nawet dla próbki o masie 0,4 mg rozkład przebiegł w sposób niekontrolowany. Najwyższa szybkość wzrostu temperatury jaką wykorzystałem w tych badaniach wynosiła  $\beta = 4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Wpływ typu naczynka na przebieg procesu rozkładu i wyznaczone parametry kinetyczne obserwowałem badając CL-20 (**H3**), izomery DNT (**H4**, **H7**), TEX (**H5**), PYX (**H8**), TACOT (**H10**), TNBBI (**H11**). Porównując pomiary rozkładu w naczynkach hermetycznych i w otwartych można wyciągnąć wnioski na temat procesów przebiegających podczas rozkładu próbki. Na proces rozkładu mogą nakładać się procesy fizyczne takie jak: topnienie, parowanie, sublimacja, przemiany fazowe próbki lub pośrednich produktów rozkładu. Udział tych procesów może ulegać zmianie wraz ze zmianą szybkości wzrostu temperatury, masy próbki i typu naczynka. Przykładem mogą być badania rozkładu termicznego TACOT. Początkowy ubytek masy próbki widoczny na krzywej TG związany był z efektem endotermicznym [Rys. 2 w H10]. Chciałem sprawdzić, czy jest to związane z fizycznym procesem takimi jak parowanie lub sublimacja. Wykonałem pomiary DSC procesu rozkładu próbek TACOT w naczynkach hermetycznych i niehermetycznych dla różnych szybkości wzrostu temperatury. Otrzymane krzywe DSC przedstawiłem na Rys. 9.

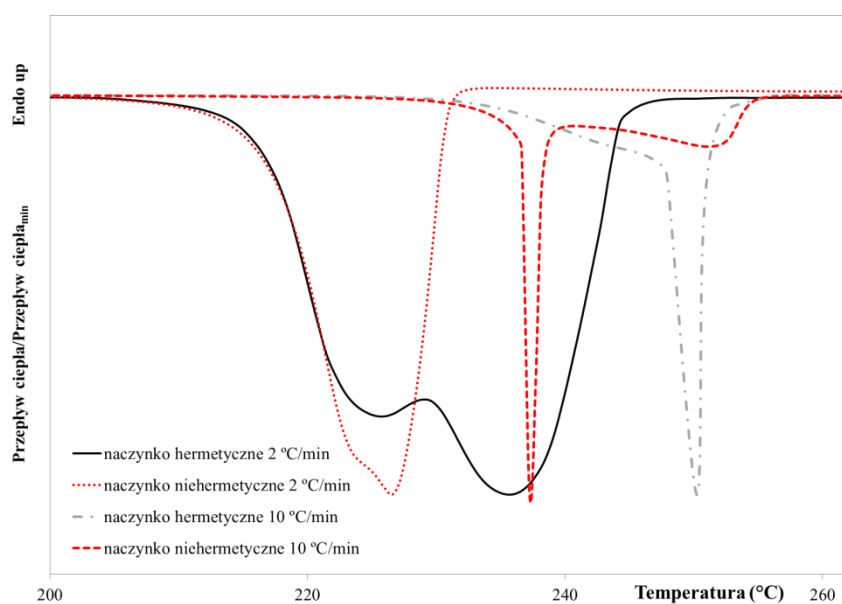


Rys. 9. Krzywe DSC procesu rozkładu TACOT otrzymane w naczynkach hermetycznych i niehermetycznych dla szybkości wzrostu temperatury  $\beta = 8,0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Porównując krzywe DSC przedstawione na Rys. 9 widać duży wpływ warunków eksperymentu na przebieg procesu rozkładu. Kształt piku, temperatura onset i maksimum piku przemiany w pomiarach wykonanych z szybkością wzrostu temperatury  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  są ze sobą zgodne. To znaczy, że gazowe produkty rozkładu nie wpływają na przebieg procesu rozkładu. Widoczne są duże różnice w pomiarach wykonanych z szybkością wzrostu temperatury  $8,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . W pomiarze wykonanym w naczynku otwartym widoczny jest etap

endotermiczny, który jest związany z nakładaniem się procesu topnienia i parowania lub sublimacji próbki na jej proces rozkładu. Jest to istotna informacja w aspekcie szacowania zagrożenia wybuchem cieplnym. **Do szacowania tego zagrożenia powinno się wykorzystać parametry kinetyczne wyznaczone z pomiarów wykonanych w naczynkach hermetycznych.**

Również podczas badania procesu rozkładu CL-20 zaobserwowałem wpływ typu naczynka pomiarowego i szybkości wzrostu temperatury na przebieg jego procesu rozkładu (**H3**). Uzyskane krzywe DSC procesu rozkładu CL-20 w różnych warunkach przedstawiłem na Rys. 10.



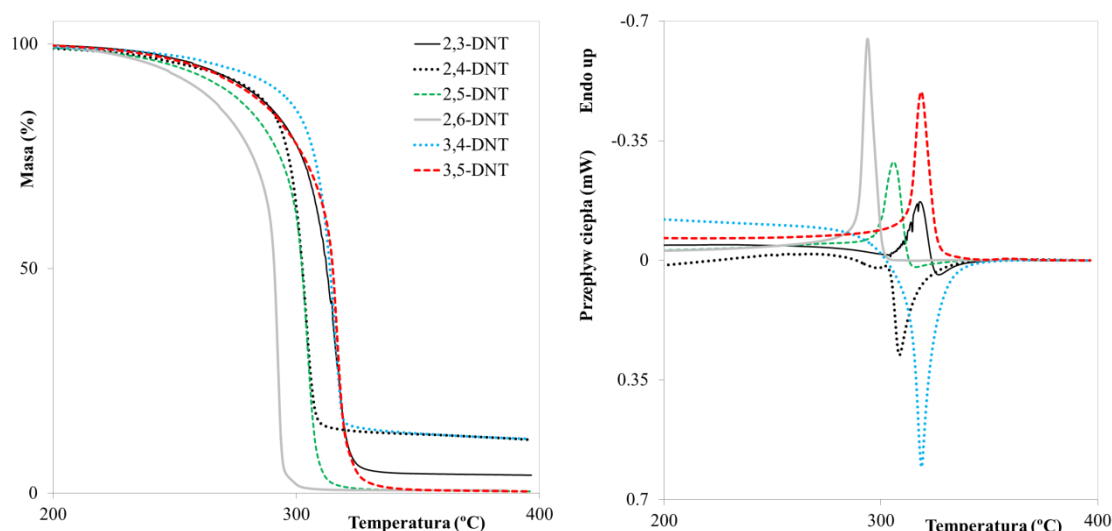
Rys. 10. Krzywe DSC rozkładu termicznego CL-20 wykonane w naczynkach hermetycznych i niehermetycznych przy szybkościach wzrostu temperatury 2,0 i 10,0 °C/min.

W pomiarach wykonanych przy szybkości wzrostu temperatury 2,0 °C/min, pierwszy etap rozkładu obserwowany w naczynku hermetycznym jest dobrze zgodny z całkowitym rozkładem obserwowanym w naczynku niehermetycznym. Dla tej szybkości wzrostu temperatury dwuetapowy charakter bardziej zaznaczony jest dla pomiaru wykonanego w naczynku hermetycznym. W pomiarach wykonanych przy szybkości wzrostu temperatury 10,0 °C/min, drugi etap rozkładu obserwowany w naczynku niehermetycznym jest dobrze zgodny z całkowitym rozkładem obserwowanym w naczynku hermetycznym. Dla tej szybkości wzrostu temperatury dwuetapowy charakter bardziej zaznaczony jest dla pomiaru wykonanego w naczynku niehermetycznym. Zaobserwowana zgodność wskazuje, że pierwszy etap związany jest z fazą stałą i może być częściowo kontrolowany przez strukturę krystaliczną, oraz że drugi etap związany jest z lotnymi pośrednimi produktami rozkładu. Na procesie rozkładu próbki może nakładać się opisany w literaturze proces sublimacji CL-20. Sublimacja CL-20 może wystąpić w pomiarach wykonanych w naczynkach hermetycznych, jednak jej udział będzie bardzo mały ze względu na nadciśnienie panujące w naczynku podczas pomiaru. Dwuetapowy przebieg rozkładu w naczynku hermetycznym związany jest z rozkładem CL-20 i pośrednich produktów rozkładu. Brak drugiego wyraźnie zaznaczonego



etapu rozkładu w pomiarze wykonanym przy szybkości wzrostu temperatury  $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , w naczynku niehermetycznym wskazuje, że naczynko pomiarowe opuściły lotne pośrednie produkty rozkładu oraz że udział sublimacji CL-20 w pomiarach jest mały.

Wpływ wysokiej prężności par związku poniżej temperatury rozkładu może znacząco utrudnić przeprowadzenie badań rozkładu termicznego. Takie trudności występowały np. podczas analiz rozkładu izomerów DNT, szczególnie izomeru 2,6 (**H4**, **H7**). Zbadałem proces rozkładu całkowitego próbek izomerów DNT o masie ok. 5 mg na termowadze. Ze względów bezpieczeństwa pierwszą serię pomiarów wykonałem w naczynkach przykrytych pokrywką z otworem. Ubytek masy izomerów DNT nastąpił w zakresie temperatur od  $130$  do  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  i we wszystkich przypadkach związany był z odparowaniem próbki. Proces ubytku masy dla próbki 2,6-DNT rozpoczął i zakończył się w najniższej temperaturze. Ponieważ nie zaobserwowałem gwałtownego, egzotermicznego procesu rozkładu mogącego uszkodzić gniazdo pomiarowe przeprowadziłem kolejną serię pomiarową wprowadzając modyfikację polegającą na zamknięciu na prasce naczynka pomiarowego pokrywką z otworem  $75\text{ }\mu\text{m}$ . Na Rys. 11 przedstawiłem uzyskane krzywe TG i DSC.



Rys. 11. Krzywe TG i DSC procesu topnienia i ubytku masy próbek izomerów DNT ogrzewanych z szybkością wzrostu temperatury  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , w naczynkach zamkniętych pokrywką z otworem  $75\text{ }\mu\text{m}$ .

Zamknięcie naczynek spowodowało, że ubytek masy rozpoczął się w temperaturze wyższej o około  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Proces ubytku masy dla próbki 2,6-DNT rozpoczął i zakończył się w najniższej temperaturze i był związany z odparowaniem próbki ( $T_{\text{onset}} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 294\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dla izomeru 2,3-DNT proces ubytku masy był egzotermiczny z nałożonym dużym efektem endotermicznym ( $T_{\text{onset}} = 314\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 318\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Jego przebieg jest nieregularny. Związane jest to z blokowaniem otworu w pokrywce produktami rozkładu. Po pomiarze stała pozostałość w temp  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  z próbki 2,3-DNT to  $4\text{ }\%$ . Dla izomerów 2,4 i 3,4-DNT proces ubytku masy był egzotermiczny odpowiednio ( $T_{\text{onset}} = 305\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 309\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{onset}} = 314\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 319\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Po pomiarze stała pozostałość w temp.  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  z próbek izomerów 2,4 i 3,4-DNT była największa i wynosiła odpowiednio  $12$  i  $13\text{ }\%$ .

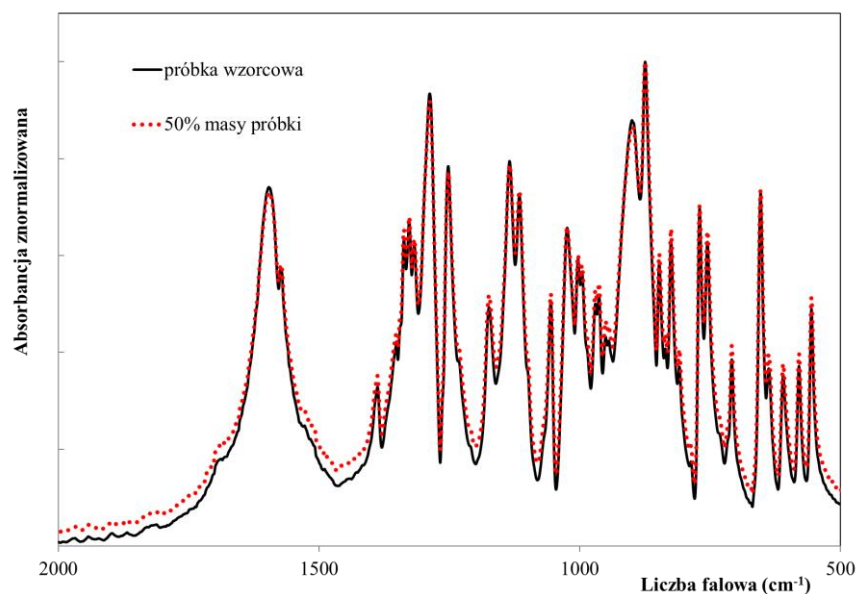
Związkiem rozkładającym się w najniższej temperaturze był 2,4-DNT. Uzyskane wyniki potwierdziły, że problemy z badaniem początkowego etapu rozkładu 2,6-DNT związane są z wysoką prężnością jego par poniżej temperatury rozkładu.

Materiały wysokoenergetyczne należą do związków, które wymagają szczególnego traktowania podczas wykonywania pomiarów rozkładu termicznego. Jest to związane z tym, że podczas takich pomiarów proces rozkładu MW może przebiec w sposób niekontrolowany. Dlatego też ważnym problemem jest dobór warunków pomiaru takich jak: typ naczynka, masa próbki, szybkość wzrostu temperatur. W literaturze brak jest wytycznych na ten temat. Ze względu na łatwość wykonania bardzo często naukowcy wykonują pomiary w naczynkach niehermetycznych. Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, że takie podejście ma szereg wad, między innymi powoduje to błąd w oznaczeniu efektu cieplnego rozkładu oraz nakładanie się procesów fizycznych (parowania, sublimacji) na proces rozkładu. Istotny jest również dobór szybkości wzrostu temperatury. Wykonanie pomiarów ze zbyt dużą szybkością wzrostu temperatury lub zbyt dużą masą próbki może spowodować, że proces rozkładu przebiegnie w sposób niekontrolowany. Zmniejszając masę próbki lub szybkość wzrostu temperatury mamy wpływ na charakter przebiegu procesu rozkładu. Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, że:

- w pomiarach rozkładu MW powinno stosować się naczynka hermetyczne,
- dobierając masę próbki do badań pomiarów należy wykonać z maksymalną, zaplanowaną szybkością wzrostu temperatury, a proces rozkładu powinien przebiec w sposób kontrolowany.

### **Analiza produktów rozkładu**

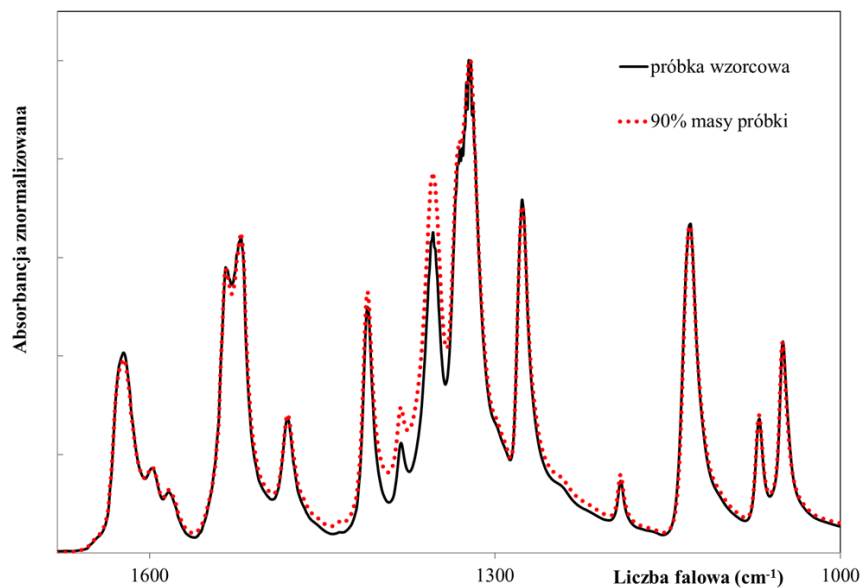
Analiza produktów rozkładu MW pozwoliła mi na uzyskanie informacji na temat procesów przebiegających podczas rozkładu. Dla wielu związków początkowy ubytek masy widoczny na krzywej TG związany był z procesem endotermicznym. Jest to zaskakujący rezultat, ponieważ MW rozkładają się egzotermicznie. Efekt endotermiczny może być związany z przebiegającymi procesami fizycznymi takimi jak: sublimacja, parowanie lub nakładaniem się tych procesów na rozkład próbki. Podczas pomiarów TG-DSC TEX w naczynkach otwartych początkowy ubytek masy związany był z efektem endotermicznym (**H5**). Chciałem sprawdzić, czy w tych warunkach następuje również rozkład TEX w fazie stałej. Wykonałem serię pomiarów TG TEX z szybkością wzrostu temperatury wynoszącą  $\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  przerywając pomiar przy różnym ubytku masy (od  $\alpha = 0,10$  do  $\alpha = 0,96$ ). Porównałem widma FT-IR tak otrzymanych próbek TEX z próbką wyjściową w celu określenia czy podczas sublimacji następuje rozkład TEX w fazie stałej. Przykładowe widma IR przedstawiłem na Rys. 12.



Rys. 12. Porównanie widm FT-IR TEX przed i po kondycjonowaniu (50% masy próbki) w zakresie liczb falowych 2000 – 500 cm<sup>-1</sup>

Widma FT-IR próbki wyjściowej TEX ( $\alpha = 0,00$ ) i próbek uzyskanych przy mniejszym ubytku masy są dobrze ze sobą zgodne. Przy większym ubytku masy w widmie FT-IR TEX uległy zmianie stosunki wysokości poszczególnych pików. Widoczne są różnice w stosunkach wysokości pasm absorpcji, np. 1596 cm<sup>-1</sup> (drgania rozciągające asymetryczne wiązania N=O). W celu określenia zmian intensywności pasm od stopnia przereagowania analizowałem stosunek wysokości wybranego pasma do wysokości pasma dla  $\nu = 1174$  cm<sup>-1</sup> (drgania rozciągające wiązania C-O-C). W zakresie  $\alpha = 0,00 - 0,76$  stosunki wysokości wybranych pasm były stałe. Dla większego stopnia przereagowania widoczne są zmiany stosunków wybranych pasm. Badania FT-IR potwierdziły, że podczas kondycjonowania TEX w naczynekach otwartych głównym zachodzącym procesem jest sublimacja i dopiero przy przereagowaniu powyżej  $\alpha = 0,76$  zaczynał się rozkład TEX w fazie stałej [Rys. 9 w H5].

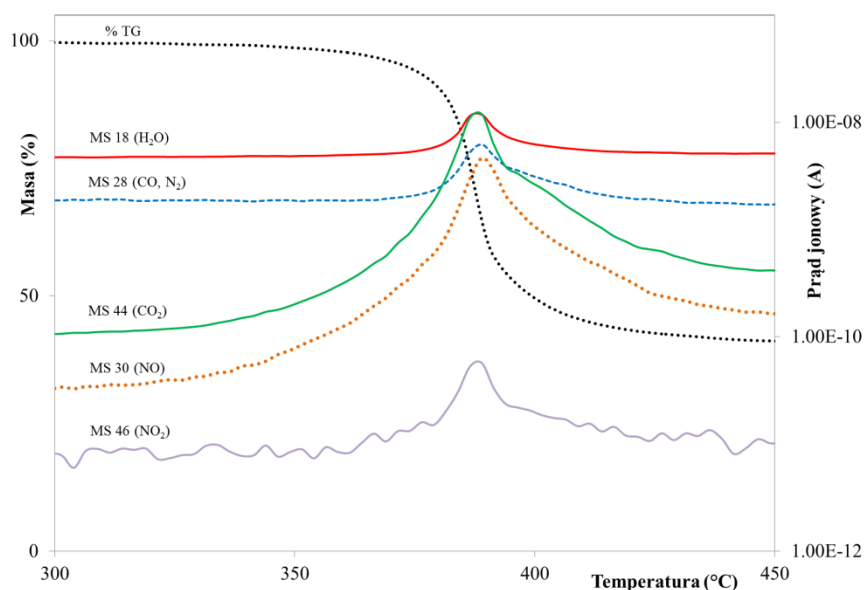
Podczas pomiarów TG próbek TACOT (**H10**) i TNBBI (**H11**) początkowy ubytek masy związany był z efektem endotermicznym. Wykonałem pomiar TG próbki TACOT przerywając go w początkowym etapie ubytku masy (90% masy początkowej próbki), proces ten był endotermiczny. Wykonałem widmo FT-IR tak kondycjonowanej próbki TACOT. Porównałem widmo próbki wyjściowej TACOT oraz próbki TACOT po kondycjonowaniu. Uzyskane widma IR przedstawiłem na Rys. 13.



Rys. 13. Porównanie widm FT-IR TACOT przed i po kondycjonowaniu (90% masy próbki) w zakresie liczb falowych 1700 – 1000  $\text{cm}^{-1}$

Widma FT-IR próbki wyjściowej TACOT i próbki uzyskanej przy małym ubytku masy są różne, uległy zmianie stosunki wysokości poszczególnych pików. Widoczne jest zmniejszenie pasm absorpcji: 1382, 1354  $\text{cm}^{-1}$  związanych z drganiami rozciągającymi  $\nu_s$   $\text{NO}_2$ , co wskazuje, że w początkowym endotermicznym etapie następuje rozkład TACOT w fazie stałej. Podobne badania wykonałem dla TNBBI (**H11**). Widma FT-IR próbki wyjściowej TNBBI i próbki uzyskanej przy małym ubytku masy są różne, uległy zmianie stosunki wysokości poszczególnych pików. Widoczne jest zwiększenie pasm absorpcji: 3421, 1398, 1379, 1358, 1349  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 3 w **H11**). Zwiększeniu uległy intensywności sygnałów pochodzących od drgań szkieletu cząsteczki bibenzimidazolu. Wskazuje to na gazyfikację nie powodującą znacznych zmian w budowie szkieletu węglowego cząsteczki.

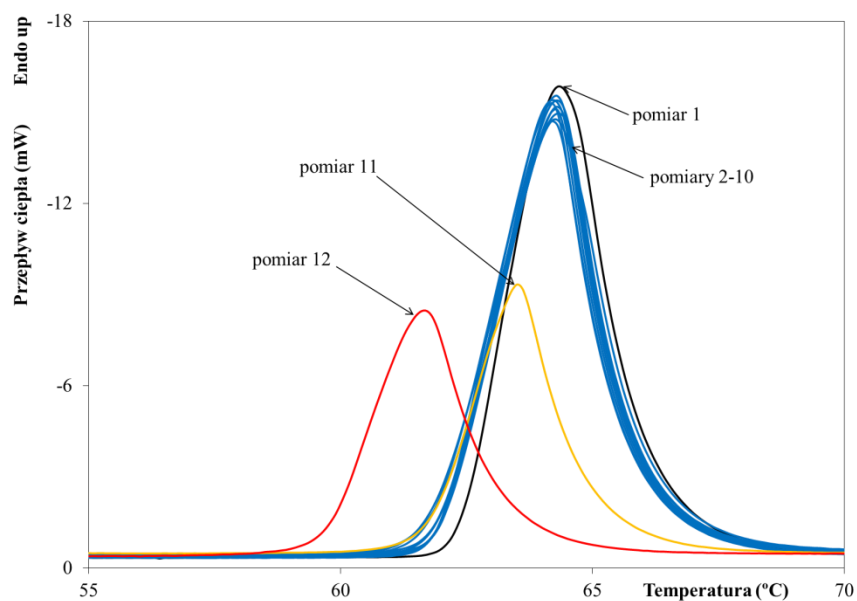
Do analizy początkowego etapu rozkładu wykorzystałem również badania TG-MS (**H10**, **H11**). Przykładowe krzywe %TG i MS rozkładu TNBBI przedstawiłem na Rys. 14.



Rys. 14. Krzywe TG i MS procesu rozkładu TNBBI otrzymane w naczynku niehermetycznym, szybkości wzrostu temperatury  $\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

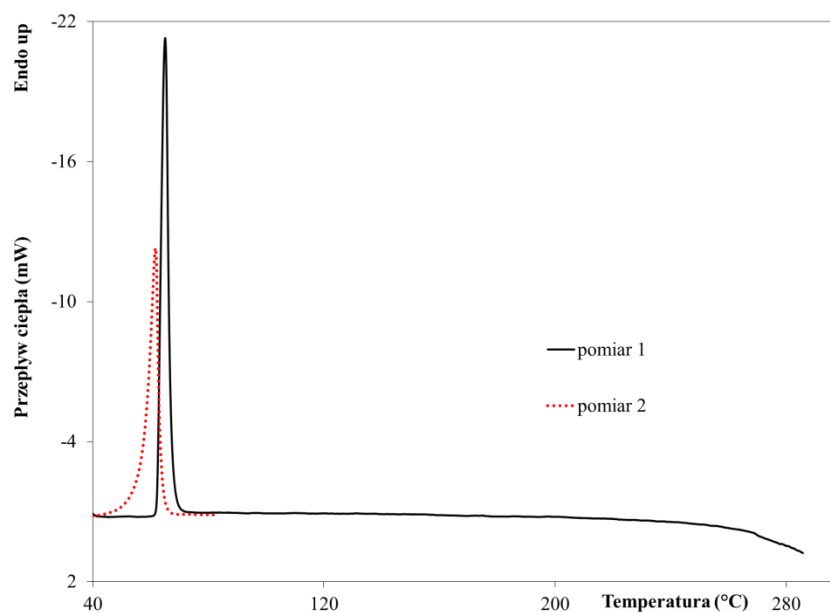
W początkowym etapie rozkładu TNBBI wydzielają się gazowe produkty, takie jak: ditlenek węgla  $\text{CO}_2$  i tlenek azotu  $\text{NO}$ . Szkielet cząsteczki bibenzimidazolu jest na tyle trwały, że rozkład termiczny TNBBI przy niskich wartościach temperatury prowadzi głównie do oderwania grup nitrowych. Oderwanie wodoru następuje prawdopodobnie z imidazolowych atomów azotu. Ze względu na silnie ujemny bilans tlenowy, znaczna część masy próbki ulega podczas rozkładu karbonizacji. Wnioski powyższe potwierdza analiza widm IR czystego TNBBI oraz próbki po częściowym rozkładzie. Podobne zachowanie próbki podczas rozkładu zaobserwowałem również dla z-TACOT. W początkowym etapie rozkładu wydzielają się gazowe produkty, takie jak ditlenek węgla  $\text{CO}_2$  i tlenek azotu  $\text{NO}$ .

Niektóre MW występują w fazie ciekłej poniżej temperatury rozkładu. Przykładem mogą być pochodne dinitrotoluenu (DNT). Możliwość obserwacji procesu topnienia pozwala na wykorzystanie go do badania początkowego etapu rozkładu. Badania takie przedstawiłem w publikacjach opisujących początkowy rozkład izomerów DNT (**H4**, **H7**). Jedną z ciekawszych metod badania początkowego etapu rozkładu są serie pomiarów wykonane na tej samej próbce. Na wykresach przedstawiłem przykładowe metody częściowego rozkładu próbek, kondycjonowanie izotermiczne Rys. 15 (**H4**) i kondycjonowanie nieizotermiczne Rys. 16 (**H7**).



Rys. 15. Krzywe DSC procesu topnienia próbki 2,3-DNT o masie 10 mg przed kondycjonowaniem (pomiar 1), po kondycjonowaniu w temperaturze 184 °C 30, 60, 100, 160 min oraz w temperaturze 194 °C 30, 60, 120, 240, 360 min (pomiary 2-10) i w temperaturze 204 °C 40 i 160 min (pomiary 11-12).

Długoczasowe kondycjonowanie w temperaturze 184 °C (350 min) i w 194 °C (810 min) nie spowodowało widocznego przyrostu zanieczyszczeń oznaczonych metodą kriometryczną. Po każdym pomiarze następował niewielki, ale systematyczny spadek entalpii topnienia z 17,6 do 16,6 kJ/mol w 10 pomiarze. Zmiana procesu topnienia nastąpiła dopiero w 11 pomiarze. Zmiana ta była związana z rozszczelnieniem naczynka pomiarowego i ubytkiem masy próbki podczas izotermicznego kondycjonowania. Ostatnie kondycjonowanie wykonane na próbce zamkniętej w niehermetycznym naczynku spowodowało znaczący przyrost zanieczyszczeń oznaczonych metodą kriometryczną, a nie spowodowało zmniejszenia entalpii topnienia. Zmniejszenie entalpii topnienia obserwowane w pomiarach 1-10 związane było z powolnym rozkładem próbki kondycjonowanej w podwyższonej temperaturze. Brak zmian czystości oznaczonych metodą kriometryczną wskazuje, że powstające produkty w początkowym etapie rozkładu tworzyły odrębną fazę. W wyniku pierwszego kondycjonowania w temperaturze 204 °C nastąpiło rozszczelnienie naczynka pomiarowego związane z wysoką prężnością par 2,3-DNT i powstającymi gazowymi produktami rozkładu. W kolejnym kondycjonowaniu uległa zmniejszeniu czystość próbki z 99,91 na 98,31% spowodowana powstaniem małocząsteczkowych zanieczyszczeń rozpuszczalnych w 2,3-DNT.



Rys. 16. Krzywe DSC topnienia i częściowego rozkładu próbki 2,3-DNT o masie 14 mg.

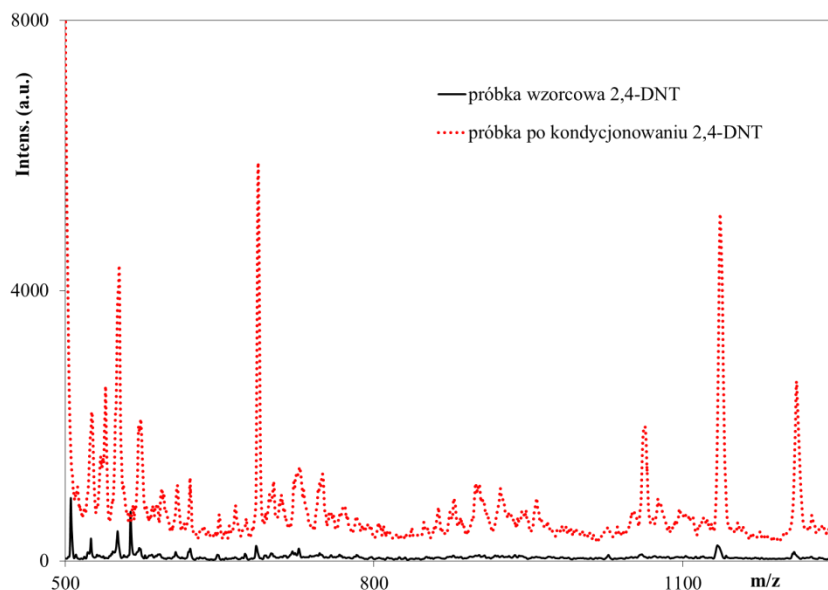
W pierwszym pomiarze na Rys. 16 widoczny jest proces topnienia próbki 2,3-DNT oraz wysokotemperaturowe odchylenie krzywej DSC wskazujące na początek egzotermicznego rozkładu związku. Proces topnienia w drugim pomiarze rozpoczął się w niższej temperaturze i przebiegł z mniejszym efektem cieplnym, co jest spowodowane rozkładem substancji macierzystej i produkcją zanieczyszczeń w pierwszym pomiarze. Kondycjonowanie wysokotemperaturowe powinno doprowadzić do powstania związków małowcząsteczkowych. Dlatego też przyrost zanieczyszczeń wyrażony w %mol powinien być większy niż obniżenie entalpii topnienia. Dla wszystkich izomerów DNT efekt był odwrotny, tzn. przyrost zanieczyszczeń był mniejszy niż obniżenie entalpii. W tab. 6 przedstawiłem przyrost zanieczyszczeń po pomiarze i średnią liczbą samo-agregacji  $\lambda$ .

Tab. 6. Temperatura końcowa ( $T_f$ ), ułamek molowy zanieczyszczeń  $\Delta x$  i średnia liczba samo-agregacji ( $\lambda$ ) produktów rozkładu izomerów dinitrotoluenu po pomiarach częściowego rozkładu.

| Substancja | $T_f$ /°C | $\Delta x \cdot 100$ | $\lambda$ | Uwagi           |
|------------|-----------|----------------------|-----------|-----------------|
| 2,3-DNT    | 289       | 3,76                 | 7,7       | rozszczelnienie |
|            | 279       | 3,90                 | 3,9       |                 |
| 2,4-DNT    | 275       | 3,54                 | 5,6       | rozszczelnienie |
|            | 257       | 1,53                 | 6,1       |                 |
| 2,5-DNT    | 289       | -                    | -         | rozszczelnienie |
|            | 280       | 2,21                 | 4,6       |                 |
| 3,4-DNT    | 293       | 5,71                 | 13,3      |                 |
|            | 279       | -                    | -         | rozszczelnienie |
| 3,5-DNT    | 302       | 10,0                 | 0,9       | rozszczelnienie |
|            | 304       | 0,45                 | 29,3      |                 |
| 2,6-DNT    | 282       | 1,08                 | 8,3       | rozszczelnienie |
|            | 283       | 2,30                 | 25,8      | rozszczelnienie |
|            | 185       | -0,05                | -         | rozszczelnienie |

W temperaturach znacznie wyższych od temperatury topnienia można zaobserwować rozkład termiczny izomerów DNT. Średnia liczba samo-agregacji  $\lambda$  większa od 1 wskazuje na wydzielanie zanieczyszczeń z fazy ciekłej próbki lub na reakcję zanieczyszczeń prowadzącą do związków o większej masie cząsteczkowej.

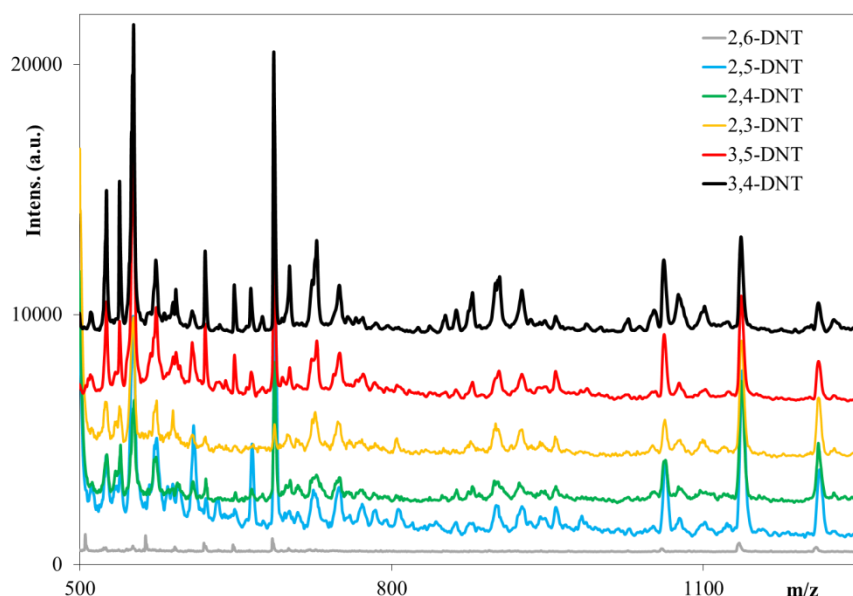
W celu potwierdzenia powstawania związków o dużej masie cząsteczkowej wykonano widma masowe próbek na aparacie MALDI TOF. W celu sprawdzenia, czy metoda MALDI TOF będzie przydatna do badania produktów rozkładu wykonano pomiary dla próbki przed i po kondycjonowaniu. Uzyskane widma dla izomeru 2,4-DNT przedstawiłem na Rys. 17.



Rys. 17. Diagram widma masowego MALDI TOF próbki 2,4-DNT przed i po kondycjonowaniu termicznym.

Widmo masowe próbki wyjściowej (standardu) zawiera niewielkie sygnały o dużych masach m/z (powyżej 500). Próbka ta była przechowywana kilkadziesiąt lat od zsyntezowania w temperaturze pokojowej. W tych warunkach mogła przebiegać reakcja kondensacji prowadząca do powstania produktów o dużych masach cząsteczkowych. Widmo masowe próbki 2,4-DNT kondycjonowanej termicznie zawiera silne sygnały między innymi o wartościach 551, 688, 1062, 1137, 1211. Wyniki tych analiz wskazują, że masa cząsteczkowa produktów początkowego rozkładu przekracza kilkukrotnie masę dinitrotoluenu. W próbce wyjściowej i w próbce kondycjonowanej termicznie obserwowano oligomery o takiej samej masie cząsteczkowej. Oczywiście intensywności pików próbki wyjściowej są dużo niższe niż próbki starzonej. Uzyskanie takich samych produktów rozkładu świadczy o tym, że mechanizm rozkładu DNT w podwyższonej temperaturze i w temperaturze otoczenia jest taki sam. Wykonano takie same badania dla pozostałych izomerów DNT. Uzyskane widma izomerów DNT przedstawiłem na Rys. 18.

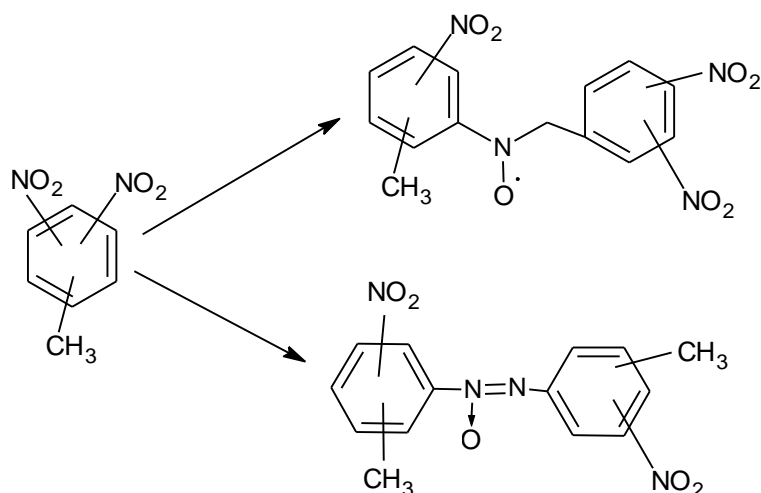




Rys. 18. Diagram widm masowych MALDI TOF próbek izomerów DNT po kondycjonowaniu nieizotermicznym.

W widmach masowych próbek wyjściowych i próbek po kondycjonowaniu termicznym występują sygnały od oligomerów o takiej samej masie molowej. Intensywności sygnałów próbek starzonych są większe niż próbek wyjściowych. Uzyskanie takich samych produktów rozkładu świadczy o tym, że mechanizm rozkładu izomerów DNT w podwyższonej temperaturze i w temperaturze otoczenia jest taki sam. Interesującym faktem jest to, jak wiele z tych wyników powtarza się pomimo różnic w położeniu podstawników nitrowych. Może to oznaczać, że niezależnie od położenia podstawników początkowa faza rozkładu przebiega tak samo, a na pewno prowadzi do takich samych produktów pośrednich. Jedynie dla próbki 2,6-DNT nie występowało wiele powtarzających się pików o dużej intensywności. Jest to związane z niską temperaturą zakończenia pomiaru częściowego rozkładu 186 °C. W pomiarach prowadzonych do wyższej temperatury dochodziło do rozszczelniania naczynek pomiarowych i wylewania substancji badanej.

Podczas rozkładu termicznego nitrozwiązków aromatycznych może przebiegać wiele reakcji równoległych i następczych. Większość opisanych w literaturze reakcji to reakcje wewnątrz-cząsteczkowe, podczas których grupa nitrowa reaguje z innymi podstawnikami tworząc pochodne benzofurazanu, benzofuroksanu i antranilu [16]. Mogą również przebiegać reakcje międzycząsteczkowe, przykłady reakcji przedstawiłem na Rys. 19 [17,18].

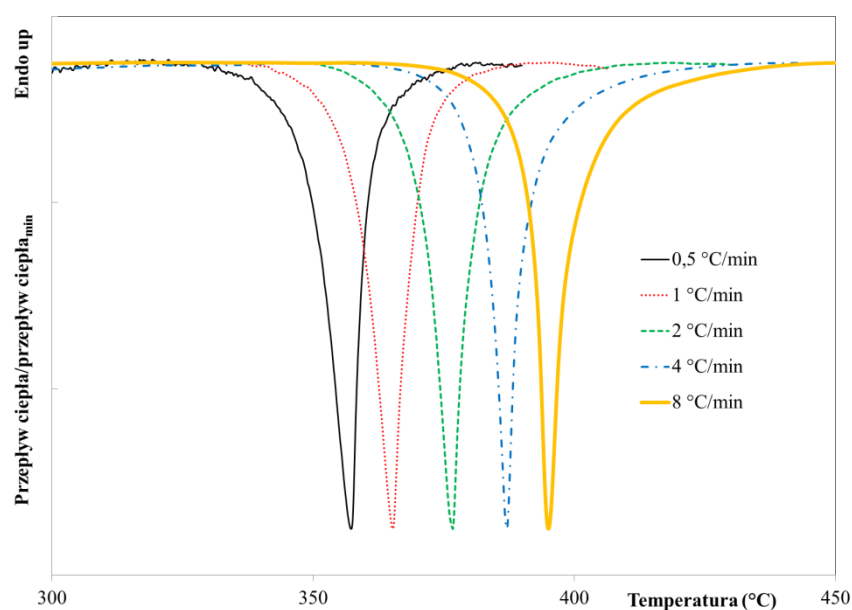


Rys. 19. Reakcje międzycząsteczkowe mogące przebiegać podczas rozkładu nitrozwiązków aromatycznych.

Poddanie próbek izomerów DNT działaniu temperatur od temperatury otoczenia do około 210 °C nie powoduje zaawansowanego rozkładu, a wręcz przeciwnie – reakcją dominującą w tych temperaturach jest kondensacja. Potwierdza to analiza MALDI TOF i zmniejszenie entalpii topnienia większe niż oszacowany kriometrycznie wzrost zawartości zanieczyszczeń. Analiza początkowego etapu rozkładu izomerów DNT wykazała, że w temperaturze otoczenia i w podwyższonej temperaturze powstają takie same wielkocząsteczkowe produkty kondensacji DNT i nie zależą one od ułożenia podstawników. Widma masowe próbek izomerów DNT kondycjonowanych termicznie zawierają silne sygnały m/z między innymi o wartościach 688, 1063, 1137, 1211.

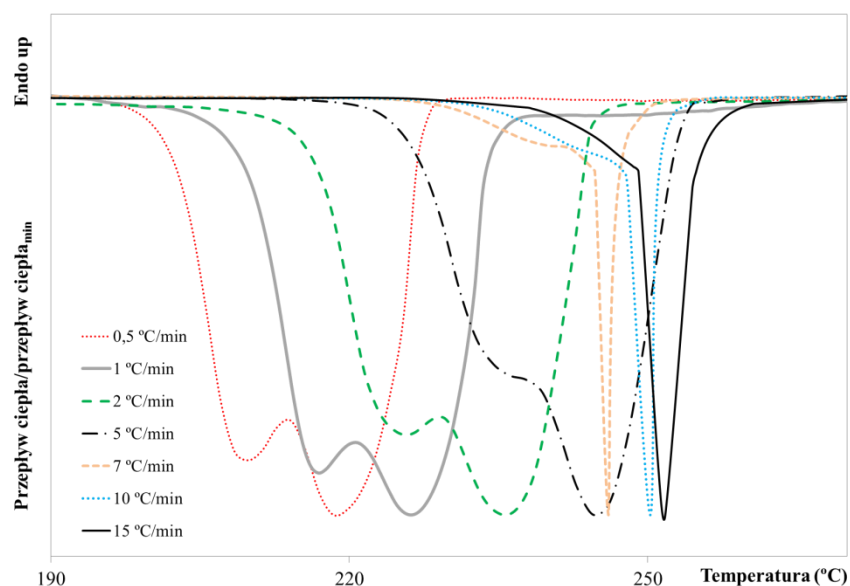
### Wyznaczanie parametrów kinetycznych reakcji rozkładu

W celu wyznaczenia parametrów kinetycznych reakcji rozkładu wykonywałem serię pomiarów przy różnych szybkościach wzrostu temperatury. Porównywałem wpływ warunków pomiaru na uzyskane parametry kinetyczne. Przykładowe serie pomiarowe przedstawiłem na rys. 20-21. Na Rys. 20 przedstawiłem krzywe DSC procesu rozkładu próbek TACOT dla różnych szybkości wzrostu temperatury ( $\beta = 0,5, 1, 2, 4, 8 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) w naczynkach hermetycznych (**H10**).



Rys. 20. Krzywe DSC procesu rozkładu próbek TACOT dla szybkości wzrostu temperatury ( $\beta = 0.5, 1, 2, 4, 8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), pomiary w naczynkach hermetycznych.

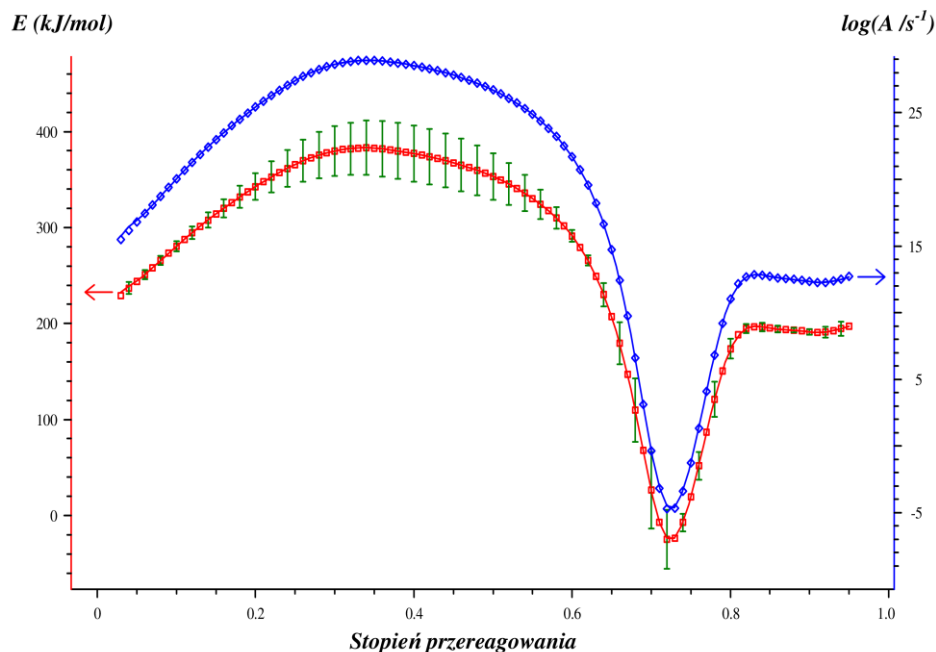
Zgodnie z oczekiwaniem wraz ze zmniejszaniem szybkości wzrostu temperatury proces rozkładu próbki przesuwa się w kierunku niższych temperatur. Zmniejszając szybkość wzrostu temperatury z 8 do  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  temperatura rozkładu przesuwa się w kierunku niższych temperatur odpowiednio z  $T_{onset\ DSC} = 387,2 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$   $T_{peak\ DSC} = 391,7 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$  do  $T_{onset\ DSC} = 349,1 \pm 1,1^{\circ}\text{C}$   $T_{peak\ DSC} = 357,4 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ . Wraz ze zmianą szybkości wzrostu temperatury kształt piku nie ulega zmianie. Pojedyncze ekstremum piku wskazuje, że jest jedna główna reakcja decydująca o kinetyce przebiegu procesu rozkładu. Dla wielu związków widoczne są etapy procesu rozkładu i kształt piku ulega zmianie wraz ze zmianą szybkości wzrostu temperatury, przykładem takich związków może być CL-20 (**H3**), TEX (**H5**), PYX (**H8**), TNBBI (**H11**). Wykonałem serię pomiarów DSC rozkładu termicznego CL-20 w naczynkach hermetycznych przy różnych szybkościach wzrostu temperatury. Na Rys. 21 przedstawiłem otrzymane krzywe DSC.



Rys. 21. Krzywe DSC rozkładu termicznego CL-20 wykonane przy różnych szybkościach wzrostu temperatury w naczynkach hermetycznych.

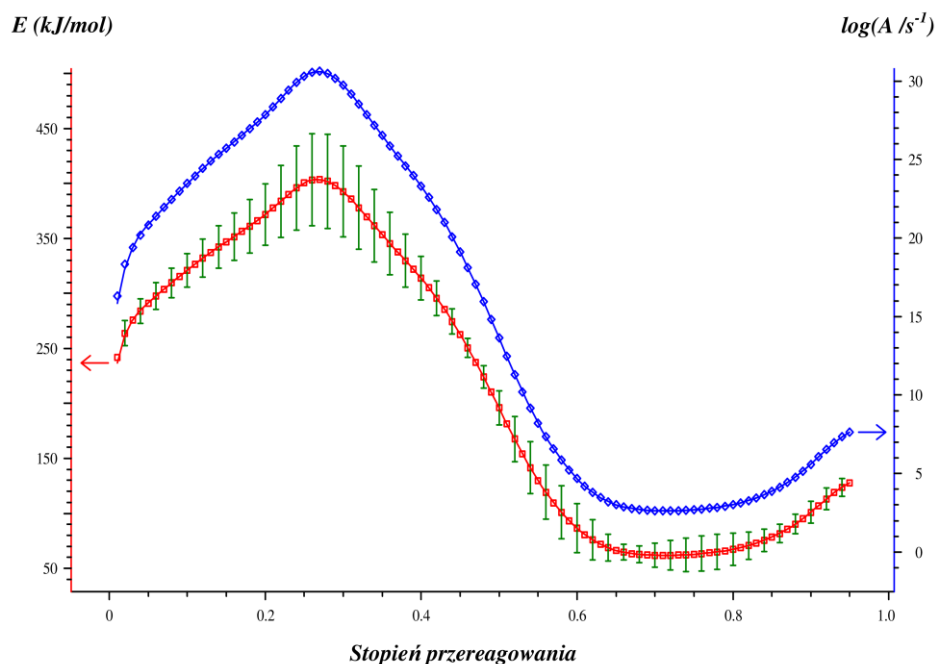
Przy niższych szybkościach wzrostu temperatury (0,5 – 7,0 °C/min) wyraźnie zaznaczony jest dwuetapowy rozkład CL-20. Przy większych szybkościach wzrostu temperatury ( $\beta = 10-15 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) rozkład CL-20 jest jednoetapowy. Większe przesunięcie temperaturowe pierwszego etapu wraz ze zwiększeniem szybkości wzrostu temperatury wskazuje, że etap ten posiada mniejszą pozorną energię aktywacji.

Wykonane serie pomiarowe przy różnych szybkościach wzrostu temperatury pozwoliły mi na wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji rozkładu. Wykorzystałem do tego program Thermokinetics 3.1 NETZSCH. Podczas rozkładu materiałów wysokoenergetycznych przebiega wiele reakcji równoległych i następczych. Wyznaczone parametry kinetyczne są wypadkową wszystkich reakcji, dlatego też wyznaczoną energię aktywacji nazywałem pozorną. Przykładowe parametry kinetyczne wyznaczone z pomiarów TG i DSC przedstawiłem na Rys. 22, 23. Wykres zmian pozornej energii aktywacji i czynnika przedwykładniczego od stopnia przereagowania PYX na podstawie pomiarów TG przedstawiłem na Rys. 22 (H8).



Rys. 22. Zależność pozornej energii aktywacji ( ${}_aE_a$ ) i logarytmu z czynnika przedwykładniczego ( $\log A$ ) od stopnia przereagowania ( $\alpha$ ) reakcji rozkładu próbki PYX na podstawie pomiarów TG, pomiary w naczynku otwartym.

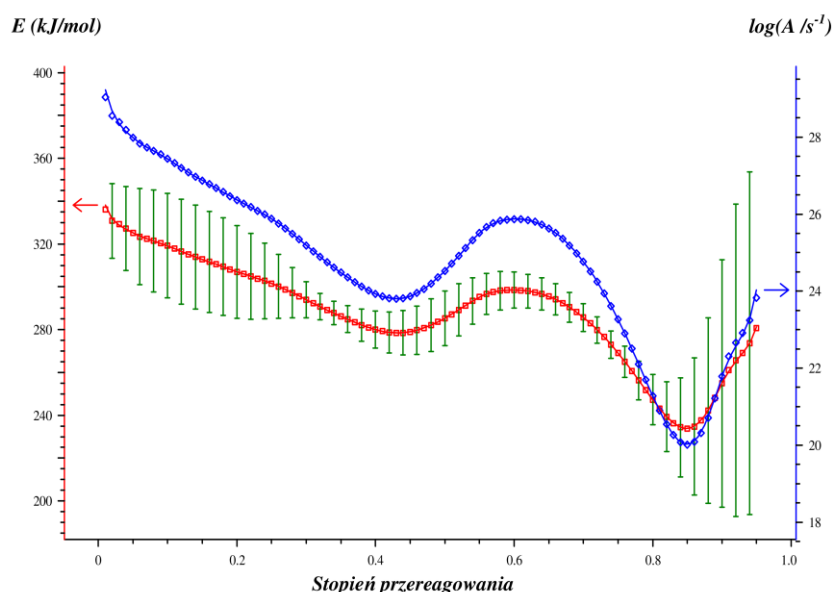
Pozorna energia aktywacji w początkowym etapie ( $\alpha = 0,02$ ) równa jest  ${}_aE_a = 218 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i stopniowo ulega zwiększeniu wraz ze zwiększeniem stopnia przereagowania osiągając  ${}_aE_a = 383 \pm 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla  $\alpha = 0,34$ . Następnie ulega zmniejszeniu i ponownemu zwiększeniu. Wartość minimalna pozornej energii aktywacji wynosi  ${}_aE_a = -25 \pm 31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla  $\alpha = 0,72$ . Charakter zmian  $\log A$  jest podobny do zmian wielkości pozornej energii aktywacji. Tak duże zmiany pozornej energii aktywacji wraz ze zmianą stopnia przereagowania związane są z przebiegiem wielu reakcji podczas rozkładu termicznego PYX. Na uzyskane wartości parametrów kinetycznych wyznaczonych w pomiarach TG może mieć też wpływ wysoka prężność par PYX lub pośrednich produktów rozkładu. Wyznaczone parametry kinetyczne dla początkowego etapu rozkładu termicznego PYX są dobrze zgodne z danymi literaturowymi oznaczonymi metodą manometryczną. Wykorzystując uzyskane krzywe DSC procesu rozkładu PYX w naczynkach hermetycznych wyznaczyłem parametry kinetyczne reakcji rozkładu. Wykres zmian pozornej energii aktywacji i czynnika przedwykładniczego od stopnia przereagowania PYX na podstawie pomiarów DSC przedstawiłem na Rys. 23.



Rys. 23. Zależność pozornej energii aktywacji ( ${}_aE_a$ ) i logarytmu z czynnika przedwykładniczego ( $\log A$ ) od stopnia przereagowania ( $\alpha$ ) próbki PYX na podstawie pomiarów DSC, pomiaru w naczynku hermetycznym.

Pozorna energia aktywacji w początkowym etapie ( $\alpha = 0,02$ ) równa jest  ${}_aE_a = 261 \pm 11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i stopniowo ulega zwiększeniu wraz ze zwiększeniem stopnia przereagowania osiągając  ${}_aE_a = 392 \pm 38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla  $\alpha = 0,27$ . Następnie ulega zmniejszeniu osiągając  ${}_aE_a = 58 \pm 9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla  $\alpha = 0,69$ . Charakter zmian  $\log A$  jest podobny do zmian wielkości pozornej energii aktywacji. Różnice w przebieg zmian pozornej energii aktywacji dla pomiarów w naczynkach otwartych i hermetycznych widoczne dla  $\alpha > 0,3$  potwierdzają wpływ wysokiej prężności par pośrednich produktów na przebieg procesu rozkładu.

Podczas rozkładu termicznego TEX (**H5**) w naczynkach otwartych obserwowałem duży udział sublimacji w procesie ubytku masy. Chciałem sprawdzić, czy proces sublimacji będzie wpływał na proces rozkładu TEX w naczynkach hermetycznych. Wykonałem trzy serie pomiarów rozkładu TEX dla próbek o masach  $0,095 \pm 0,005 \text{ mg}$ ,  $0,195 \pm 0,005 \text{ mg}$  i  $0,35 \pm 0,05 \text{ mg}$ . Dzięki temu uzyskałem różny stopień wypełnienia naczynka pomiarowego. Wyznażyłem parametry kinetyczne reakcji rozkładu TEX dla każdej serii pomiarowej. Parametry kinetyczne reakcji rozkładu TEX dla próbek o masie  $0,195 \pm 0,005 \text{ mg}$  przedstawiłem na Rys. 24.



Rys. 24. Zależność pozornej energii aktywacji i logarytmu z czynnika przedwykładniczego od stopnia przereagowania reakcji rozkładu TEX na podstawie pomiarów DSC w naczynkach hermetycznych dla próbek o masie  $0,195 \pm 0,005$  mg.

Pozorna energia aktywacji w początkowym etapie rozkładu ( $\alpha = 0,02$ ) równa jest  ${}_aE_a = 331 \pm 18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , następnie wraz ze zwiększeniem stopnia przereagowania widoczne są trzy ekstrema wartości pozornej energii aktywacji: dwa lokalne minima  ${}_aE_a = 279 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\alpha = 0,43$ ) i  ${}_aE_a = 234 \pm 28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\alpha = 0,78$ ) i jedno lokalne maksimum  ${}_aE_a = 297 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\alpha = 0,56$ ). Dla próbek o masach  $0,095 \pm 0,005$  mg i  $0,35 \pm 0,05$  mg pozorna energia aktywacji w początkowym etapie ( $\alpha = 0,02$ ) równa jest odpowiednio  ${}_aE_a = 328 \pm 19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  ${}_aE_a = 355 \pm 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Wartości te są zbliżone w granicach błęd pomiarowego do wartości pozornej energii aktywacji wyznaczonej z serii pomiarowej dla próbek o masie  $0,195 \pm 0,005$  mg. Początkowe obniżenie pozornej energii aktywacji wraz z lokalnym minimum dla stopnia przereagowania  $\alpha = 0,43$  odpowiada przereagowaniu  $0,08$  mg TEX. Dla serii pomiarowych wykonanych na próbkach o masach  $0,095 \pm 0,005$  mg i  $0,35 \pm 0,05$  mg pierwsze ekstremum minimum pozornej energii aktywacji występowało po przereagowaniu porównywalnej masy próbki TEX. Uzyskane wyniki wskazują, że początkowe obniżenie pozornej energii aktywacji związane jest z sublimacją próbki.

Procesy przebiegające podczas analizy termicznej TEX zależą od warunków pomiaru, masy próbki i stopnia wypełnienia naczynka pomiarowego. Głównym procesem przebiegającym podczas analizy termicznej TEX w naczynkach otwartych była sublimacja, natomiast pobocznym procesem był rozkład. Zwiększenie masy próbki wykorzystanej do badań spowodowało zwiększeniu udziału rozkładu termicznego w fazie stałej. Głównym procesem przebiegającym podczas analizy termicznej TEX w naczynkach hermetycznych był rozkład, na który nakładała się sublimacja próbki. Efekt ten ulegał zmniejszeniu wraz ze zwiększeniem masy próbki. Wartość pozornej energii aktywacji sublimacji wynosi ok.  $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , natomiast rozkładu termicznego ok.  $340 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Opisane w literaturze niskie

wartości pozornej energii aktywacji reakcji rozkładu związane są z nakładaniem się procesu sublimacji na proces rozkładu TEX.

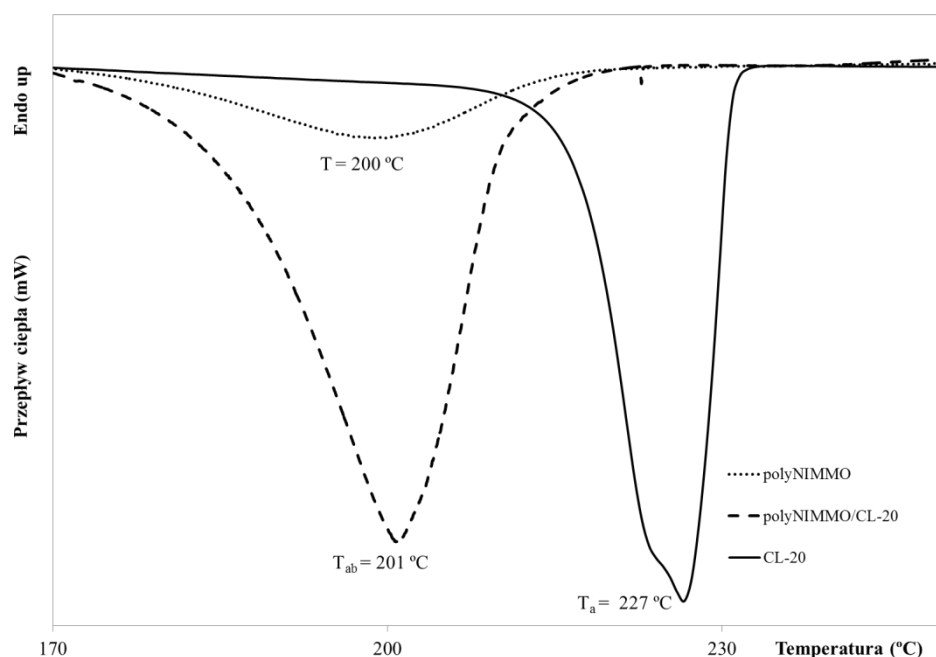
Pomimo tego, że wiele z przebadanych przeze mnie związków znanych jest od dawna brak ich pełnej charakterystyki właściwości termicznych. Niektóre związki są opisane w literaturze, ale dostępne dane kinetyczne są rozbieżne, przykładem może być TEX [6,7]. Dla z-TACOT znanego od 1959 r. dostępne w literaturze dane to tylko pojedyncze wartości parametrów kinetycznych [8,9]. Podobne dane dostępne są dla PYX znanego od 1972 r [19]. TNBBI jest nowym związkiem i brak było w literaturze informacji na temat jego właściwości termicznych. **Przeprowadzone przeze mnie badania poszerzyły stan wiedzy na temat właściwości termicznych tych związków.**

Podczas rozkładu MW przebiega wiele reakcji równoległych i następczych powodując, że wyznaczone parametry kinetyczne bardzo często ulegają dużym zmianom wraz ze zmianą stopnia przereagowania. Dlatego też **do szacowania bezpieczeństwa użytkowania związków wysokoenergetycznych należy wykorzystać parametry kinetyczne wyznaczone dla początkowego etapu rozkładu.**

#### 4.4.3 Badania nad nowymi formami użytkowymi zawierającymi MW

Badanie kompatybilności składników mieszaniny jest niezwykle istotnym elementem procesu projektowania nowych form użytkowych zawierających materiały wysokoenergetyczne. Brak kompatybilności składników może doprowadzić do niekontrolowanego egzotermicznego rozkładu mieszaniny i w konsekwencji do wybuchu cieplnego. W literaturze można znaleźć dużo przykładów badań kompatybilności. Ja w swojej pracy badawczej wykorzystałem opisaną w normie STANAG 4147 metodę badania kompatybilność materiałów wybuchowych z innymi substancjami stosowanymi podczas produkcji amunicji. Agencja standaryzacyjna NATO zaleca oznaczanie kompatybilności przy szybkości wzrostu temperatury  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Norma dopuszcza wykonywanie pomiarów w naczynkach hermetycznych i niehermetycznych. W literaturze obecne są również opisy badania kompatybilności wykonane przy szybkości wzrostu temperatury  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Zbadałem wpływ warunków pomiaru na oznaczoną kompatybilność CL-20 z wybranymi lepiszczami heterogenicznych paliw raketowych: polibutadienem zakończonym grupami hydroksylowymi (HTPB), kopolimerem butadienu, kwasu akrylowego i akrylonitrylu (PBAN), polimerem azydku glicydylu (GAP) i poli(3-nitratometylo-3-metylooksanem) (poliNIMMO) (**H3**). Kompatybilność oznaczyłem w pomiarach wykonanych w naczynkach hermetycznych i niehermetycznych z szybkością wzrostu temperatury  $\beta = 2$  i  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Porównałem uzyskane wyniki kompatybilności badanych układów oznaczone o minimum piku rozkładu z kompatybilnością oznaczoną ze zmian energii aktywacji. Przykładowe wyniki badań kompatybilności w oparciu o minimum piku rozkładu przedstawiłem na Rys. 25.





Rys. 25. Krzywe DSC rozkładu termicznego CL-20, polyNIMMO i mieszaniny polyNIMMO/CL-20 1:1 (m:m),  $\beta = 2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ , pomiar w naczynku niehermetycznym.

Temperatura minimum pików rozkładu CL-20 wynosi  $T_a = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ , natomiast mieszaniny polyNIMMO/CL-20 1:1 (m/m)  $T_{ab} = 201 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Temperatura minimum pików rozkładu mieszaniny  $T_{ab}$  jest niższa od  $T_a$  CL-20 o  $26 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Zgodnie z normą STANAG 4147 świadczy to o niekompatybilności CL-20 z polyNIMMO. Opisanymi we wstępie czterema metodami oznaczyłem kompatybilność CL-20 z polyNIMMO, PBAN, HTPB, GAP [Tab. 1 w **H3**]. Zaobserwowałem zmiany względnego położenia pików pomiędzy pomiarami wykonanymi w naczynkach hermetycznych i niehermetycznych, jednak nie zmieniło to oznaczonej kompatybilności. Zmiana szybkości wzrostu temperatury z  $\beta = 2 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  na  $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  spowodowała zmianę względnego położenia pików, co w przypadku polyNIMMO i HTPB doprowadziło do zmiany oznaczonej kompatybilności. Dlatego też stosując kryterium z normy STANAG 4147 przy badaniu kompatybilności nie powinno się zwiększać szybkości wzrostu temperatury z  $\beta = 2$  na  $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  ani typu naczynka.

Kompatybilność układów oznaczyłem także w oparciu o zmiany pozornej energii aktywacji  ${}_aEa$  reakcji rozkładu CL-20, lepiszczy oraz mieszanin CL-20 z lepiszczami (Tab. 2 w **H3**). Oznaczone dla początkowego etapu rozkładu ( $0,05 \leq \alpha \leq 0,15$ ) pozorne energie aktywacji CL-20 i jego mieszanin z lepiszczami są zgodne ze sobą w granicach błędów pomiarowych. Uzyskane wyniki nie wskazują na destabilizujący wpływ polyNIMMO, PBAN, HTPB, GAP na początkowy etap rozkładu CL-20. Widoczne jest znaczące obniżenie przez lepiszcza pozornej energii aktywacji drugiego etapu rozkładu CL-20. Wpływ ten został zaobserwowany w analizie kompatybilności opartej o minimum pików rozkładu. Obniżenie pozornej energii aktywacji drugiego etapu rozkładu CL-20 świadczy o oddziaływaniu pośrednich produktów reakcji z lepiszczami. Oddziaływanie to może być związane z rozpuszczaniem w lepiszczach półproduktów rozkładu CL-20 lub fizycznym oddzieleniu

fazy CL-20 od fazy gazowej prowadzącym do zwiększenia stężenia autokatalitycznych produktów rozkładu.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że oznaczanie kompatybilności oparte o maksymalną szybkość wydzielania ciepła posiada szereg wad. Przede wszystkim analiza minimum piku rozkładu, który obserwujemy dla dużego stopnia przereagowania. Analiza właściwości układu przy dużym stopniu przereagowania dotyczy mieszaniny substancji macierzystej i produktów rozkładu, a ze względów bezpieczeństwa interesują nas właściwości substancji macierzystej. Dodatkowo pomiary wykonane w naczynkach niehermetycznych obarczone są błędem związanym z odparowaniem badanej substancji lub pośrednich produktów rozkładu. **Badanie kompatybilności należy wykonywać w naczynkach hermetycznych i powinno się analizować początkowy etap rozkładu.**

#### 4.4.4 Szacowanie bezpieczeństwa syntezy i użytkowania MW

Bezpieczeństwo syntezy i użytkowania MW można określić analizując zagrożenie związane z właściwościami MW, wydzielanych półproduktów i przebiegiem reakcji. Jednym z parametrów charakteryzujących związki jest maksymalna bezpieczna temperatura prowadzenia procesów technologicznych (TMS) z ich udziałem. Parametr ten opisuje zagrożenie wybuchem cieplnym MW. Wyzaczyłem TMS dla soli potasowej i amonowej dinitroaminy (**H2**), PYX (**H8**), z-TACOT (**H10**), TNBBI (**H11**). Parametrem opisującym zagrożenie wybuchem cieplnym, ale uwzględniającym również ilość substancji i właściwości opakowania jest temperatura samoprzyspieszającego rozkładu (SADT). SADT jest to najniższa temperatura otoczenia, w której przechowywana substancja w określonym opakowaniu ulegnie samoogrzaniu, a wzrost temperatury wyniesie co najmniej 6 °C w ciągu siedmiu dni lub mniej. SADT jest więc związana z mocą cieplną generowaną w układzie i mocą cieplną odprowadzaną do otoczenia. Temperaturę SADT dla wybranego opakowania transportowego wyznaczyłem dla PYX (**H8**), z-TACOT (**H10**) i TNBBI (**H11**).

Podczas syntezy również może dość do wybuchu cieplnego. Maksymalny możliwy wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej  $\Delta T_{ad}$  (tzw. adiabatyczny wzrost temperatury) można oszacować z ciepła reakcji ( $\Delta H$ ) i pojemności cieplnej mieszaniny reakcyjnej ( $c_p$ ). Dokonałem takiego oszacowania dla trzech wybranych dróg syntezy soli amonowej dinitroaminy (**H2**).

#### 4.4.5 Podsumowanie i przyszłe cele

Za moje najważniejsze osiągnięcia opisane w przedstawionym cyklu publikacji **H1 - H11** stanowiących istotny wkład w rozwój syntezy i analizy termicznej związków wysokoenergetycznych uważam:

- ustalenie metodyki pomiarowej do wyznaczania wiarygodnych parametrów kinetycznych reakcji rozkładu,
- analiza wybranych syntez ADN w aspekcie bezpieczeństwa,
- optymalizacja syntezy HBIW w aspekcie ograniczenia kosztów produkcji i zwiększenia bezpieczeństwa procesu,
- poszerzenie stanu wiedzy na temat właściwości termicznych badanych związków,

- wykrycie związków wielkocząsteczkowych powstających w pierwszym etapie rozkładu izomerów DNT zwiększających stabilność termiczną,
- scharakteryzowanie wybranych związków wysokoenergetycznych w aspekcie bezpieczeństwa.

### Przyszłe cele badawcze

- badania nad zwiększaniem skali syntezy, stabilizacją i granulacją ADN,
- opracowywanie nowych, stabilnych form użytkowych zawierających ADN, TEX i CL-20,
- rozwijanie metod badawczych początkowego etapu rozkładu pozwalających na lepsze szacowanie bezpieczeństwa użytkowania związków.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych

### 5.1 Działalność naukowo-badawcza

Moje zainteresowania badawcze to synteza i badanie właściwości związków wysokoenergetycznych. Brałem udział w **5 projektach badawczych i rozwojowych** prowadzonych na Wydziale Chemicznym jako wykonawca. Projekty te dotyczyły przede wszystkim otrzymywania materiałów miotających zgodnych z wymaganiami technicznymi amunicji i syntezy materiałów wysokoenergetycznych w dużej skali. W ramach prowadzonych prac powstało 6 publikacji. Ze względu na aspekt technologiczny wiele wykonanych badań nie zostało opublikowanych.

Współpracuje z zespołami badawczymi ze **Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego** w Warszawie. Współpraca ta zaowocowała podpisaniem **6 umów** oraz powstania **7 publikacji**. Współpracuje również z zespołem z **Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego**. W ramach tej współpracy powstały **2 publikacje**. Obecnie zostało podpisane porozumienie dotyczące partnerstwa w celu realizacji projektu w ramach Programu Ministra Obrony Narodowej GRANT BADAWCZY. Współpracuje z zespołem badawczym z **Instytutu Przemysłu Organicznego** w Warszawie. Współpraca ta zaowocowała powstaniem **2 publikacji**. Moja praca badawcza została nagrodzona przez **Ministra Obrony Narodowej Nagrodą zespołową I stopnia za osiągnięcia naukowe w 2014**.

Współpracuje z **MESKO S.A.** w Skarżysku Kamiennej Oddział w Pionkach w ramach projektu wdrożeniowego nr 501240100185, 2016-2019 dotyczącego modyfikacja warstwy palnej prochu zielonego w celu dopasowania do wymagań technicznych dla amunicji. Współpraca i wdrożenie w **Zakładach Chemicznych „NITRO-CHEM” S.A.** w Bydgoszczy, dotyczące Technologii wytwarzania 2,4,6,8,10,12–heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurecytanu (HNIW, CL-20) w roku 2012 na podstawie know-how z tego samego

roku. W latach 2013 – 2019 wykonałem **10 opracowań na zamówienie** podmiotów zewnętrznych dotyczących charakteryzacji dostarczonych materiałów.

Byłem **stażystą** w ramach projektu nr POKL.08.02.01-14-020/12-00 pt.: „Staż Sukcesem Naukowca”, współfinansowanego przez **Unię Europejską** w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, staż od 01.09.2013 do 28.02.2014 - **6 miesięcy**. Odbyłem **staż naukowy** w **Wojskowym Instytucie Technicznym Uzbrojenia**, od 01.07.2016 do 30.09.2016 - **3 miesiące**.

Mój obecny **całkowity dorobek naukowy** obejmuje:

- **39 artykułów**, w tym:
  - 3 przed uzyskaniem stopnia doktora,
  - 36 po uzyskaniu stopnia doktora,
- **35 wystąpień konferencyjnych**, w tym:
  - 7 przed uzyskaniem stopnia doktora,
  - 28 po uzyskaniu stopnia doktora,
- **1 patent polski** przyznany przed uzyskaniem stopnie doktora,
- **1 zgłoszenie patentowe** polskie po uzyskaniu stopnia doktora,
- **1 zgłoszenie know-how**,
- **1 wdrożenie**.

W ramach mojej działalności naukowej **zrecenzowałem 21 artykułów naukowych** na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym, znajdujących się w bazie **Journal Citation Reports**, takich jak: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Thermochemica Acta, Journal of Energetic Materials, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Chemical Engineering Journal, International Journal of Heat and Mass Transfer, Organic Process Research & Development, Central European Journal of Energetic Materials. Oprócz tego wykonałem **recenzje 2 artykułów** na zaproszenie edytorów czasopism **krajowych**: Materiały Wysokoenergetyczne i Problemy Techniki Uzbrojenia.

## 5.2 Działalność dydaktyczna

W trakcie mojego dotychczasowego zatrudnienia w Politechnice Warszawskiej prowadziłem zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemicznego w formie wykładów, ćwiczeń audytoryjnych oraz ćwiczeń laboratoryjnych. Od 2010 roku opracowałem, prowadziłem samodzielnie lub współprowadziłem **8 wykładów**, **1 zajęcia seminaryjne**, **1 ćwiczenia** i **6 ćwiczeń laboratoryjnych**. Szczegółowy wykaz rodzaju przeprowadzonych zajęć przedstawiłem w Załączniku 4. Byłem promotorem **17 prac inżynierskich** oraz **13 prac magisterskich**. Jestem też **promotorem pomocniczym** w **2** przewodach doktorskich, w których jeden jest już obroniony. **Prowadziłem zajęcia dla uczniów szkół średnich** w ramach dwóch projektów współfinansowanych przez UE. Opiekowałem się 3 studentami w ramach zajęć dydaktycznych „Wolontariat naukowy”.

### 5.3 Działalność organizacyjna i na rzecz środowiska naukowego


Jestem zaangażowany w prace organizacyjne na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Od 2018 roku jestem **członkiem Komisji dziekańskiej ds. reorganizacji Wydziału Chemicznego**. Od 2014 roku jestem **redaktorem wydziałowym Repozytorium PW**, od tego samego roku jestem również **koordynatorem ewakuacji**. W 2012 roku byłem **członkiem Wydziałowej Komisji Wyborczej Wydziału Chemicznego**. W latach 2008-2010 współtworzyłem wydziałowy system zapewnienia jakości jako **członek Zespołu Zadaniowego i członek Wydziałowej Rady ds. Jakości Kształcenia** na Wydziale Chemicznym. Za prace dotyczące systemu zapewnienia jakości dostałem **Nagrodę zespołową stopnia I JM Rektora PW za osiągnięcia organizacyjne** w roku akademickim 2010/2011

W ramach mojej działalności organizacyjnej poza miejscem pracy od 2017 jestem **członkiem Rady Naukowej** czasopisma „High-Energetic Materials”.

## 6. Literatura

- [1] P. Ravi, D.M. Badgujar, G.M. Gore, S.P. Tewari, A.K. Sikder, Review on Melt Cast Explosives, Propellants, Explos. Pyrotech. 36 (2011) 393–403. doi:10.1002/prop.201100047.
- [2] N.N. Semenov, Chemical kinetics and chain reactions, Oxford University Press, London, 1935.
- [3] V.G. Abramov, N.I. Vaganova, EFFECT OF A SIDE REACTION WITH SMALL HEAT LIBERATION ON THE CRITICAL THERMAL-EXPLOSION CONDITION OF THE MAIN SELF-CATALYZED REACTION, Combust. Explos. Shock Waves. 14 (1978) 660–665. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00789730.pdf> (accessed March 22, 2018).
- [4] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706. doi:10.1021/ac60131a045.
- [5] M. Abd-Elghany, T.M. Klapötke, A. Elbeih, S. Zeman, Investigation of different thermal analysis techniques to determine the decomposition kinetics of  $\epsilon$ -2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane with reduced sensitivity and its cured PBX, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 126 (2017) 267–274. doi:10.1016/J.JAAP.2017.05.020.
- [6] S. Zeman, Q.-L. Yan, M. Vlček, Recent advances in the study of the initiation of energetic materials rusing characteristics of their thermal decomposition. Part I, Cyclic nitramines, Cent. Eur. J. Energ. Mater. 11 (2014) 173–189.
- [7] L.-B. Xiao, F.-Q. Zhao, Y. Luo, H.-X. Gao, N. Li, Z.-H. Meng, R.-Z. Hu, Thermal behavior and safety of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowutrzitane, J. Therm. Anal. Calorim. 121 (2015) 839–842. doi:10.1007/s10973-015-4577-1.
- [8] U.R. Nair, G.M. Gore, R. Sivabalan, S.J. Pawar, S.N. Asthana, S. Venugopalan, Preparation and thermal studies on tetranitrodibenzo tetraazapentalene (TACOT): A thermally stable high explosive, J. Hazard. Mater. 143 (2007) 500–505. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2006.09.065.
- [9] Y.Y. Maksimov, E.N. Kogut, Thermal decomposition of solid aromatic nitro compounds, Izv. Vuzov, Khimiya i Khim. Technol. 20 (1977) 349. <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0->

- 84934631042&origin=inward&txGid=3fd299ad113018ac99b8c1110e7c24df (accessed April 26, 2018).
- [10] P. Zhang, X.-Y. Guo, J.-Y. Zhang, Q.-J. Jiao, Application of Liquid Paraffin in Castable CL-20-Based PBX, *J. Energ. Mater.* 32 (2014) 278–292. doi:10.1080/07370652.2013.862318.
- [11] J.-S. Lee, K.-S. Jaw, Thermal decomposition properties and compatibility of CL-20, NTO with silicone rubber, *J. Therm. Anal. Calorim.* 85 (2006) 463–467. doi:10.1007/s10973-005-7325-0.
- [12] T.C. Hofelich, R.C. Thomas, The use/misuse of the 100 degree rule in the interpretation of thermal hazard tests, in: *Int. Symp. Run. React., CCPS/Institute of Chemical Engineers, Boston, 1989*; pp. 74–85.
- [13] R.N. Janney, I L, Rogers, Experimental thermochemical observations of condensed-phase reactions, in: *Proc. 11th North Am. Therm. Anal. Soc. Conf., 1982*; pp. 643–649.
- [14] H.J. Borchardt, F. Daniels, The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 41–46. doi:10.1021/ja01558a009.
- [15] A. Książczak, The effect of auto-association on solid—liquid equilibrium, *Fluid Phase Equilib.* 28 (1986) 39–56. doi:10.1016/0378-3812(86)85067-1.
- [16] Y.Z. He, J.P. Cui, W.G. Mallard, W. Tsang, Homogeneous gas-phase formation and destruction of anthranil from o-nitrotoluene decomposition, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3754–3759. doi:10.1021/ja00220a006.
- [17] T.B. Brill, K.J. James, Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2667–2692. doi:10.1021/cr00024a005.
- [18] K.-H. Shin, Y. Lim, J.-H. Ahn, J. Khil, C.-J. Cha, H.-G. Hur, Anaerobic biotransformation of dinitrotoluene isomers by *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* strain 27 isolated from earthworm intestine, *Chemosphere.* 61 (2005) 30–39. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.03.020.
- [19] I.F. Falyakhov, G.P. Sharnin, N.M. Safin, F.Rk. Saifullin ISh, Investigation of thermal stability of high-melting thermostable explosives, in: *Proc. XXVth Int. Pyrotech. Semin., 1995*; pp. 187–201.

  
.....  
dr inż. Tomasz Gołofit