

Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych

mgr inż. Klaudia Pawlus

Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Tomasz Jarosz

Streszczenie

Przedmiotem rozprawy doktorskiej było określenie możliwości otrzymania nowych, wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych zawierających ligandy w postaci amin alifatycznych oraz zbadanie ich pod kątem parametrów bezpieczeństwa i możliwości praktycznego zastosowania jako "zielonych" alternatyw dla tetraazotanu(V) pentaerytrytolu stosowanego w zapalnikach. Potrzeba zastąpienia tego związku, wynika z wydzielania podczas rozkładu toksycznych produktów gazowych jak np. tlenków azotu, które wykazują toksyczny wpływ na środowisko. W związku z tym zagadnienie to jest istotne z punktu widzenia założeń „Zielonego Ładu” oraz w kontekście wdrażania procesów bezodpadowych lub małodpadowych.

Tetraazotan(V) pentaerytrytolu jako kruszący materiał wybuchowy stosowany jest do dnia dzisiejszego, stąd też poszukuje się innych alternatywnych materiałów, mogących go zastąpić, jednocześnie będących materiałami bardziej przyjaznymi dla środowiska. Potencjalne zamienniki powinny spełniać szereg wymagań, takich wysoka stabilność termiczna, chemiczna, wysokie parametry bezpieczeństwa (mała wrażliwość na tarcie, uderzenie) i krótki czas przejścia procesu palenia w detonację.

Omówiono właściwości fizykochemiczne i energetyczne wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych. Szczególną uwagę zwrócono na związki, w których atom centralny stanowią atomy Fe, Ni, Cu lub Zn, natomiast ligandami są aminy alifatyczne, związki heterocykliczne (triazole, tetrazole, oksadiazole) i które to związki zawierają aniony utleniające, takie jak m.in. anion azotanowy(V) czy chloranowy(VII). Dla większości omawianych związków opisano metody syntezy oraz potencjalne zastosowania. Na podstawie przeglądu literatury wskazano, że znaczą większość opisywanych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych stanowią związki zawierające ligandy heterocykliczne, natomiast mniejszą część stanowią związki zawierające ligandy alifatyczne. Doniesienia literaturowe wskazują na mniejsze zastosowanie do syntezy wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych takich ligandów jak np. 1,2-etylenodiamina i 1,3-diaminopropan, stąd też w ramach pracy zdecydowano się na zbadanie właściwości związków zawierających ligandy alifatyczne.

Część eksperymentalna obejmuje syntezę wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych zawierających takie ligandy jak 1,2-etylenodiamina, 1,3-diaminopropan, tris(2-aminoetylo)amina oraz tris(3-aminopropilo)amina. Wybór atomów centralnych (Fe, Ni, Cu, Zn) podyktowany był ich szerokim występowaniem w środowisku (w postaci tlenków i soli) oraz ich niską toksycznością, zwłaszcza względem związków ołowiu stosowanych typowo w zapalnikach. Przeprowadzone badania

obejmują określenie struktury zsyntezowanych związków, badania ich właściwości a także opisują próbę zastosowania wybranych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych jako alternatywnych materiałów do zastosowania w zapalnikach. Kryterium doboru związków do badań w zapalnikach stanowiła niska wrażliwość na tarcie i uderzenie a także wysoka stabilność termiczna. Ponadto, w kontekście przygotowania zapalników, istotna była uzyskana postać zsyntezowanego związku w postaci drobnokrystalicznego proszku umożliwiającego właściwe zaprasowanie w zapalnikach.

Na podstawie powyższych kryteriów, wytypowano związki, dla których w teście wybuchu podwodnego, określono maksymalne ciśnienie fali uderzeniowego oraz całkowitą energię wybuchu (P_{max} , E). Uzyskanie wyniki dla zapalników zawierających ECCs odniesiono do wyników uzyskanych dla zapalników referencyjnych, zawierających 800 mg tetraazotanu(V) pentaerytrytolu i 300 mg azydki ołowiu(II). Analizując parametry opisujące charakterystykę detonacyjną, charakter pierwotnej fali uderzeniowej generowanej przez zapalniki zawierające anion chloranowy(VII) wskazał, że związki te ulegały detonacji, natomiast związki zawierające anion azotanowy(V) ulegały deflagracji.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano hipotezę, że spośród zsyntezowanych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych, związki zawierające anion chloranowy(VII), a także 1,3-diaminopropanu jako ligand, wykazują największy potencjał do zastosowania w zapalnikach jako alternatywa dla obecnie stosowanego tetraazotanu(V) pentaerytrytolu, wobec czego mogą być stosowane jako materiały kruszące.