

## ENERGETICKÉ MATERIÁLY – SOUČASNOST A TRENDY VÝVOJE VÝBUŠIN

SVATOPLUK ZEMAN a PAVEL VÁVRA

Ústav energetických materiálů, Fakulta chemicko technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice  
svatopluk.zeman@upce.cz

Došlo 16.9.09, přijato 8.1.10.

Klíčová slova: energetické materiály, trendy, výbušiny, výuka, výzkum

### Obsah

1. Úvod
2. Třaskaviny
3. Trhaviny
4. Energetické polymery
5. Propelenty
6. Pyrotechnické směsi
7. Trendy základního výzkumu
8. Stav ve výzkumu, vývoji a výuce v ČR

### 1. Úvod

Energetické materiály (EMs) je možné charakterizovat jako materiály, jejichž chemická přeměna je provázána uvolňováním energie (t. j. exotermický rozklad nebo reakce). Na základě velikosti obsahu této energie v EMs a možné rychlosti jejího uvolňování, mohou být tyto materiály rozděleny na třaskaviny, sekundární výbušiny, „terciární“ výbušiny, hnací hmoty (propelenty), pyrotechnické složky a v neposlední míře materiály, které jsou nebezpečné z hlediska možné (auto)-iniciace (materiály nebezpečné výbuchem nebo samo-zápalem).

Působením vnějšího impulzu výbušiny uvolňují energii nezávisle na okolí. Třaskaviny, u kterých hoření velmi rychle přechází v detonaci, jsou používány k iniciaci výbušiny a hnacích hmot. Výbušiny individuální nebo směšné (trhaviny) mají vysoký obsah rychle uvolnitelné energie; propelenty tuto energii uvolňují pomaleji (deflagrací) a používají se k pohonu střel a raket. Pyrotechnické složky, mající v technické praxi velmi široké použití (od ohňostrojů přes různé ovladače raketových a kosmických systémů až po airbagy a utahovače bezpečnostních pásů), jsou z hlediska havárií při manipulaci s nimi jedny z nejzákeřnějších EMs (viz např. katastrofa v holandském Enschede<sup>1</sup> dne 13. května 2000). Problémy v technické praxi působí i materiály (látky) nebezpečné výbuchem, nejčastěji směsi hořlaviny (ve formě par, plynů, aerosolů

nebo disperzí) se vzduchem; zde je možné vzpomenout čerstvý případ výbuchu v Bani Handlová z 10. srpna 2009. Za výjimečných podmínek mohou podlehnout výbušnému rozkladu i dusíkaté sloučeniny se záporným slučovací m teplem, jako je známé nadouvadlo azodikarbonamid (1,2-diazendikarboxamid, ADCA) pro gumárenské a plstikářské výrobky<sup>2</sup>. Jiné, do 90. let minulého století v SR vyráběné gumárenské nadouvadlo, 3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan (DNPT, Chempor, Vulcel BN, Porofor DNO/F, atd.) i s obsahem do 20 % minerálního oleje mělo za určitých podmínek sklon k samozápalu, exotermicky se samovolně rozkládalo i za nepřístupu vzduchu<sup>3</sup>. Pro EMs, které ve smyslu kategorizace látek nebezpečných výbuchem nelze zařadit mezi výbušiny, ale které jsou schopny silným počinem detonovat, je neoficiálně používán již zmíněný termín „terciární“ výbušiny<sup>4</sup>; sem patří např. dusičnan amonný (AN), s jehož výrobou souvisí celá řada katastrof, od dosud největšího výbuchu v chemickém průmyslu dne 21. září 1921 v Oppau<sup>5</sup> přes výbuchy lodí v přístavech Texas City a Brest (1947) až po poslední „výroční“ výbuch ve výrobě AN u firmy AZF v Toulouse<sup>6</sup> (přesně po 80 letech od katastrofy v Oppau).

Nástup průmyslové revoluce v předminulém století provází rozvoj chemie, včetně odvětví výbušiny, které silně expandovalo ve století minulém a pokračuje dodnes. Množství informací o výbušninách, zejména po uvolnění mezinárodního napětí v roce 1989, je imponující; pro bližší poznání je možné doporučit monografie<sup>7,8</sup>.

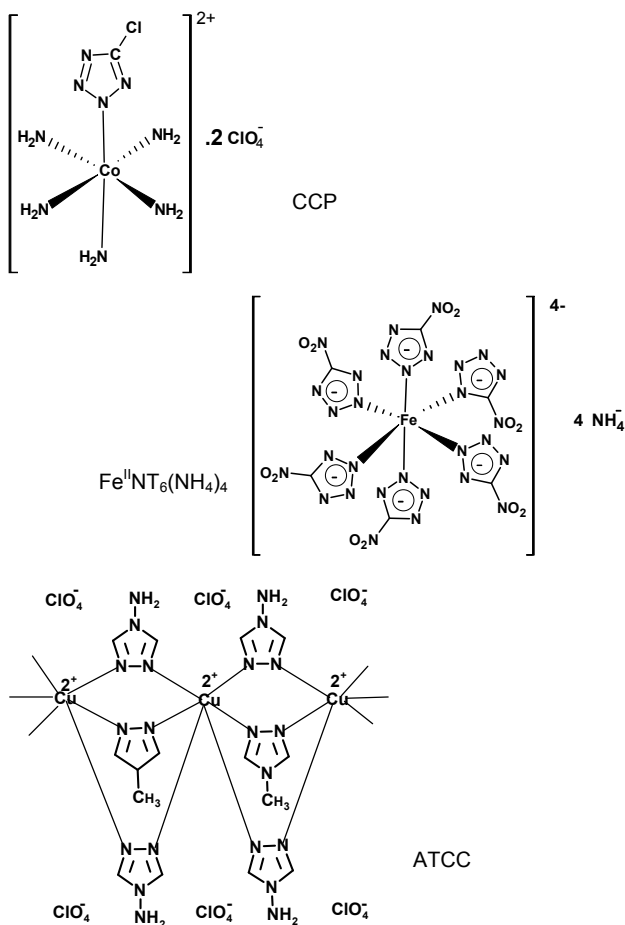
Udává se, že převážná část ze světové produkce výbušiny je využívána v civilním sektoru, jako je těžba nerostných surovin, stavební a demoliční aktivity, opracování kovů, výroba syntetických diamantů apod. Paradoxně však nejvíce finančních prostředků je vkládáno do výzkumu a vývoje EMs pro vojenské použití. Díky této zvýšené podpoře dochází nejen k nárůstu sortimentu nových sloučenin typu EMs, ale i k hlubšímu pochopení dějů, probíhající v extrémně krátkých časových intervalech při vysokých teplotách a tlacích<sup>9</sup>.

Z velkého množství publikovaných údajů po roce 1989 je možné sestavit následující přehled o stavu a trendech vývoje EMs, z kterých by mohl vycházet a nebo již vychází výzkum v České republice, na jejímž území je úspěšně rozvíjena výroba iniciátorů a jiných pyrotechnických výrobků.

### 2. Třaskaviny

Dosud masově používané třaskaviny, fulminát rtuťnatý (MF, třaskavá rtuť), azid olovnatý (LA), trinitrozorcinnát olovnatý (NLS) a 1-(5-tetrazolyl)-3-guanyl-tetrazenhydrát (tetrazen), současným požadavkům na tento typ třaskavin již neodpovídají. U prvních třech vadí obsah

těžkých kovů, u tetrazenu nedostatečná stabilita. Jednou z prvních „ekologických“ třaskavin („green primers“) byl 4,6-dinitrobenzo-1,2,3-oxadiazol (Dinol), připravený již v r. 1858 Griesem (historicky první realizovanou diazotací, v tomto případě 2-amino-4,6-dinitrofenolu), který je dodnes používán, ale má celou řadu technických nedostatků. Ekologicky i funkčně přátelštější je draselná sůl 7-hydroxy-4,6-dinitrobenzofuroxanu (KDNP)<sup>10</sup>, náhrada styfnátu olovnatého; chemicky příbuzná KDNP je draselná sůl 4,6-dinitrobenzofuroxanu (KDNBF, Jackson-Meisenheimerův addukt)<sup>10</sup>, jenž je zařazen do programu NASA a jehož výroba, dle našich zkušeností, dosti zatěžuje životní prostředí. Již více jak 25 let vychází vývoj nových „green primers“ z vysokodusíkatých prekurzorů; v technické praxi jsou zavedeny třaskaviny, odvozené od 5-kyano-, 5-nitro- nebo 5-chlor-1*H*-tetrazolu. Jako náhrada azidu olovnatého je vyvíjen 5-nitro-1*H*-tetrazolát měďný (DBX-1) (cit.<sup>10</sup>). Do elektrických rozbušek byl laborován jako primární slož chloristan 2-(5-kyano-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>)pentaaminokobaltnatý (CP)<sup>11</sup>, výroba však byla pro jeho toxicitu zastavena. Náhradou CP pro použití v prostředí o vysokých teplotách a tlacích je chloristan 2-(5-chlor-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>)pentaaminokobaltnatý (CCP). Ekologové začínají mít námitky i proti použití kobaltu a chloristanových aniontů jako součástí třaskavin, proto se pozornost obrací ke komplexům železa nebo mědi, vycházejících



např. ze snadno dostupného prekurzoru, obecného vzorce (kat)<sub>2</sub>[M<sup>II</sup>(NT)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>12</sup>, kde „kat“ je NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nebo Na<sup>+</sup>, M<sup>II</sup> je dvojmocné železo nebo měď a NT je 5-nitrote-1*H*-tetrazolyl-*N*<sup>2</sup>. Finálním produktem mohou být na př. „zelené“ 5-nitro-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>-železnany jako je tetraamonná sůl *hexakis*(5-nitro-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>)železnanu (Fe<sup>II</sup>NT<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>)<sup>12</sup>, jehož hustota krystalu je 2,45 g cm<sup>-3</sup> a počátek rozkladu okolo 250 °C. Podobné komplexy jsou tvořeny i 3-nitro- a 3,5-dinitro-1,2,4-triazoly<sup>12</sup>. Zajímavý je také komplex 4-amino-1,2,4-triazolu s chloristanem měďnatým<sup>13</sup> (ATCC), vyvinutý jako náhrada LA.

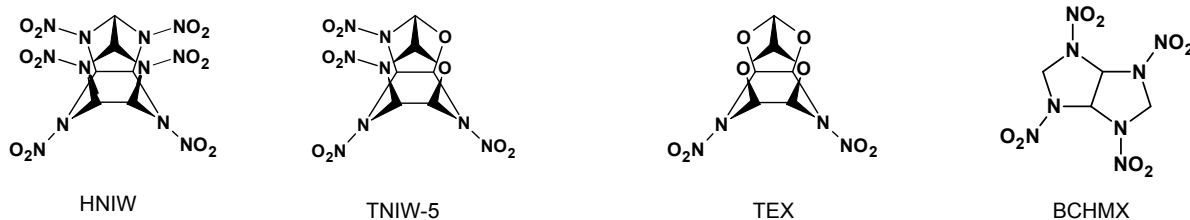
Tento výčet není ani zdaleka úplný, skupina EMs s vysokým obsahem dusíku je téměř nevyčerpatelným zdrojem prekurzorů syntézy třaskavin. Do skupiny třaskavin je také třeba zahrnout např. i směsi, které mají charakter pyrotechnických slož. Jde zejména o směsi nano-křemíku s oxidovadly<sup>14</sup>, nebo např. zápalkové slože, obsahující směsi tetrazenu, pentyerythritetranitrátu, dusičnanu draselného a dalších netoxických přísad (v nábojích NONTOX firmy Sellier & Bellot)<sup>15</sup>.

### 3. Trhavinny

V oblasti vojenských trhavin v minulém století dominoval 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) a jeho směsi s výkonnějšími trhavinami, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinanem (RDX, hexogen) nebo 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokanem (HMX, oktogen). Oba tyto nitraminy jsou také v širokém měřítku uplatňovány s mírnou úpravou v různých municiích systémech. Týká se to zejména oktogenu, který je v současné době považován za nejvýkonnější technologicky a cenově dostupnou trhavinu.

V posledních třech desetiletích se výzkum a vývoj zaměřoval na sloučeniny, splňující dva základní požadavky: (i) vysoký výkon, vyjádřený vysokou detonační rychlostí a vysokým detonačním tlakem a (ii) nízkou zranitelností (trhavinny LOVA nebo IM), která je reprezentována malou citlivostí k vnějším podnětům (náraz, ráz, tepelný impuls, elektrická jiskra a pod.). Tyto požadavky však působí protichůdně – sloučeniny s vysokým obsahem energie jsou obvykle značně citlivé<sup>16</sup>. Příkladem může být 4,4'-dinitro-3,3'-diazonofuroxan (DNDAF), u něhož byla nalezena dosud nejvyšší experimentálně stanovená detonační rychlost  $D = 9,7 \text{ km s}^{-1}$  pro hustotu 1,94 g cm<sup>-3</sup> a detonační tlak 42 GPa (cit.<sup>17</sup>); extrapolací naměřených hodnot na maximální hustotu krystalu 2,00 g cm<sup>-3</sup> rezultovala<sup>18</sup>  $D = 10 \text{ km s}^{-1}$ . Citlivost k nárazu DNDAF se však blíží citlivosti třaskavin<sup>16</sup>. Poměrně rezistentní proti podnětům je strukturně jednoduchá molekula 1,1-diamino-2,2-dinitroethenu (FOX-7, DADNE), který je v současnosti celosvětově předmětem intenzivního zájmu<sup>18,30</sup> jako relativně málo citlivá výkonná trhavina; hustota jeho krystalu je 1,885 g cm<sup>-3</sup> a detonační rychlost 8,87 km s<sup>-1</sup>.

Značná část výzkumu se v posledních 25 letech zaměřila na energetické molekuly s klecovou strukturou<sup>7,8,19–21</sup>. Dlouholetý intenzivní sen organických chemiků



výbušinářů, oktanitrokuban (ONC), byl nedávno naplněn jeho mnohastupňovou syntézou, ale jen v semi-mikro měřítku<sup>21</sup>. Výsledek byl určitým zklamáním, neboť místo predikované maximální hustoty  $2,135 \text{ g cm}^{-3}$  byl získán produkt s hustotou<sup>21</sup>  $1,979 \text{ g cm}^{-3}$ . Hustota heptanitrokubanu (HNC)<sup>21</sup> je naproti tomu  $2,028 \text{ g cm}^{-3}$ . Velký praktický význam mají polynitroderiváty polyazaisowurtzitánů<sup>7,19,20</sup>: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitán (HNIW, CL-20), 4,8,10,12-tetranitro-2,6-dioxo-4,8,10,12-tetraazaisowurtzitán (TNIW-5, Aurora-5) a 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxo-4,10-diazaisowurtzitán (TEX). Tyto klecové nitraminy se vyznačují vysokou hustotou krystalů, která se v případě  $\epsilon$ -HNIW ( $2,03 \text{ g cm}^{-3}$ ) patrně již blíží limitním hodnotám pro organo-dusíkaté sloučeniny. Všechny tyto nitraminy jsou v současnosti vyráběny poloprovozně, TEX má charakter nízkozranitelné trhaviny<sup>22</sup>.

Z jednodušších polycyklických nitraminů je předmětem intenzivního aplikovaného výzkumu *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol (bicyklo-HMX, BCHMX)<sup>20,23,24</sup>, který je méně výkonný, než HMX, ale je výkonnější a stabilnější než RDX; proces jeho přípravy je ekologicky přijatelnější, než v případě HMX. BCHMX je však poměrně citlivý k nárazu (přibližně jako penterythrittetranitrát)<sup>23</sup>.

Další zajímavou skupinou již prakticky využívaných EMs jsou *N*-oxidy polyazaarenů, jako je 2,6-diamino-3,5-dinitropyridin-1-oxid (DADNPO) v perforátorech pro hlubinné vrty<sup>25</sup> (jeho  $D = 7,20\text{--}7,45 \text{ km s}^{-1}$ ). Předmětem zájmu je také 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazin-1-oxid (LLM 105)<sup>26</sup>.

Perspektivní a výzkumně velmi frekventovanou skupinou EMs v současnosti jsou sloučeniny s obsahem nad 50 hm.% dusíku<sup>19,27–30</sup>, včetně jejich *N*-oxidů<sup>31</sup>. Jde často o výkonné a málo citlivé výbušiny, jako je např. 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazin-1,4-dioxid (LAX-112) s detonační rychlostí  $8,87 \text{ km s}^{-1}$  a s citlivostí k nárazu nižší oproti TNT<sup>31</sup>. Zajímavý je i 3,6-bis-nitroquanyl-1,2,4,5-tetrazin<sup>28</sup>. Od derivátů 1,2,4,5-tetrazinu nebo tetrazolu je generována celá řada dalších atraktivních EMs s vysokým obsahem dusíku<sup>27–30</sup>, jako příklad může být uveden 3,5-bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazin (BTATz) (cit.<sup>32</sup>) s hustotou krystalu  $1,76 \text{ g cm}^{-3}$  a detonační rychlostí  $7,52 \text{ km s}^{-1}$ .

V rovině predikce vlastností je studium cyklických a klecových struktur a lineárních polymerů dusíku<sup>9,29,33</sup>.

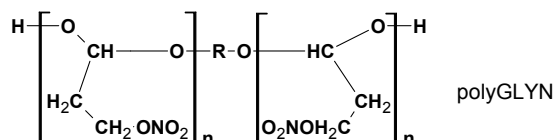
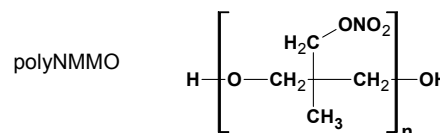
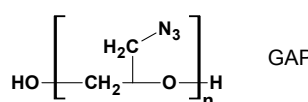
Polymerní dusík je stabilní za tlaků nad 110 GPa, atomy v něm jsou navzájem vázány jednoduchou kovalentní vazbou<sup>9</sup>; za normálních podmínek je metastabilní. Velký rozdíl v energetickém obsahu jednoduchou a trojnou vazbou vázaných atomů dusíku predikčně vede až k desetkrát vyššímu detonačnímu tlaku polymerního dusíku oproti HMX<sup>9</sup>. Zatím byl syntetizován a studován za normálních podmínek stabilní kation<sup>29,34</sup>  $\text{N}_5^+$ .

V oblasti nano-EMs jsou poměrně intenzivně zkoumány pyrotechnické směsi palivo/oxidovadlo (např. termity<sup>35</sup>), ale nano-komposity typu organický gel (palivo) a nano-částice oxidovadla jsou v literatuře uváděny doposud velmi málo; publikované výsledky jsou však nadějně, jak ukazuje studie<sup>36</sup> nano-kompozitu na bázi směsi rezolové pryskyřice a chloristanu nebo dusičnanu amonného ( $D$  v rozmezí  $7,5$  až  $8,2 \text{ km s}^{-1}$ ). Zřetelný pokrok byl zaznamenán v použití nano-hliníku (ALEX) jako aditivapaliva<sup>37</sup>, ovšem za podmínky zamezení jeho oxidace vzdušným kyslíkem.

Od vojenských trhavin odlišné jsou trendy vývoje trhavin průmyslových. Je to způsobeno jednak značně kratšími záručními lhůtami průmyslových trhavin (max. 2 roky, většinou jen několik měsíců) a požadavky na jejich velkou pracovní schopnost (velký objem plynů a déle trvající impuls), na vysokou bezpečnost při transportu a manipulaci, na vyrovnanou kyslíkovou bilanci a na nízkou cenu. Celosvětově je zaznamenán velký ústup od želatinovaných trhavin (dynamity), které jsou již od 50. let minulého století masově nahrazovány trhavinami amonoledkovými. Nejdříve to byly směsi dusičnanu amonného (AN, ledku amonného) s hořlavinami pevnými (NCN trhaviny) a od roku 1956 s hořlavinami kapalnými (ANFO, u nás známé jako DAP)<sup>38</sup>. Vývojem výroby AN pro trhaviny ANFO se dospělo k produktu ve formě porézních granulí (prilovaný AN), které jsou schopny naadsorbovat až 11 % topného oleje a vzniká tak sypká trhavina dobré fyzikální stability, která se může připravovat na místě spotřeby a do vrtů nabíjet zafukováním (intenzifikace nabíjecích prací). Tento druh ANFO trhavin je v současnosti jedním z dominujících v trhacích pracích pro jeho cenovou výhodnost a snadnou realizační dostupnost, i když jeho vodovzdornost je velmi nízká. S cílem mechanizace nabíjecích prací a zvýšení bezpečnosti výroby a manipulace s amonoledkovými trhavinami byl v 60. letech minulého století zahájen vývoj trhavin s obsahem vody („slurry“, trhaviny čerpatelné)<sup>38</sup>. Poslední vývojová generace „slurry“ trhavin, tzv. obrácené emulze (voda v oleji, W/O), jsou druhou,

v současnosti nejužívanější skupinou trhavin. Jde o emulgátorem stabilizovanou emulzi za horka nasycených vodných roztoků AN a dalších anorganických oxidovadel v topném oleji, mající kašovitou konzistenci<sup>39</sup>. Vyznačují se vysokou bezpečností, vodovzdorností a ekologickou nezávadností<sup>39</sup>, dají se připravit na místě spotřeby s následným načerpáním do vrtů. Často se kombinují s trhavinami ANFO, čímž vzniká další druh tzv. Heavy ANFO (také HANFO) trhavin, mající dobrou vodovzdornost, ekologickou nezávadnost a cenu nižší, jako W/O směsi. Zmíněná a masivně využívaná možnost přípravy výše uvedených trhavin na místě spotřeby (kategorie tzv. Bulk Explosives) vede ke zvýšení ekonomiky trhacích prací, bezpečnosti přepravy (převážují se jen suroviny) a snížení možnosti zcizování a zneužívání trhavin pro páchání kriminálních činů. Zvláštním druhem emulzních trhavin, oblíbených hlavně v Číně, jsou práškové emulzní trhaviny; jejich příprava je principiálně stejná, jako u W/O směsi, jen místo vodného roztoku AN se použije roztavené eutektikum AN-ethylendiamindinitrát, obsahující příměs dalších nitrátů (draselny, litný a jiné) a vzniklá emulzní směs asi 100 °C teplá se potom ochlazením zpracuje na granule nebo prášek<sup>39</sup>. Emulzní trhaviny jsou ideálními matricemi pro zapracování demilitarizovaných (delaborovaných) trhavin<sup>41</sup>, jako je TNT, jeho směsi s RDX, drobnozrné propelenty, zejména sedmiděrové nebo kuličkové střelné prachy a pod.<sup>42</sup>. Toto je nejekologičtější a ekonomicky přijatelný způsob využití vyřazených vojenských trhavin. Delaboráty lze ovšem také využít ve formě jejich směsi s AN (obdoba NCN trhavin). Primitivní, bezpečnostně i ekologicky nevhodné přímé použití delaborátů v trhacích pracích<sup>41</sup> je konečně již v ČR na ústupu.

Malá část segmentu trhu s výbušninami zahrnuje důlné bezpečné trhaviny (DBT) protiprachové (I. kategorie), protiplynové (II. kategorie) a protiplynové se zvýšenou bezpečností (III. kategorie). Zatím co I. kategorii DBT mohou vyhovět W/O trhaviny s obsahem chloridu sodného („hasící přísada“), II. a III. kategorie jsou vyráběny výhradně na základě želatinových trhavin; hasící přísada, t. j. chlorid sodný, je v moderních DBT trhavinách dynamitového typu získáván „*in situ*“, t. j. v průběhu detonace z chloridu amonného a dusičnanu sodného, přítomných v mase dané trhaviny (t. zv. ionovýmienné trhaviny)<sup>40</sup>. S dobýváním zejména zemního plynu a ropy souvisí i další minoritní skupina EMs, termostabilní trhaviny. Při průniku pod povrch Země činí teplotní gradient 13–100 °C km<sup>-1</sup>, v průměru 45 °C km<sup>-1</sup>. Pro perforace v tomto prostředí je třeba použít trhaviny, jejichž funkčnost zůstane zachována i po dvou hodinách pobytu v daném prostředí. Jsou zde používané HMX (do 220 °C)<sup>43</sup>, 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilben (HNS do 240 °C)<sup>43</sup>, 2,4,6,4',6',2'',4'',6''-oktanitro[1,1',3',1'']-terfenyl (ONT do 290 °C)<sup>44</sup>, 2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-nonanitro[1,1',3',1'']-terfenyl (NONA do 290 °C)<sup>44</sup> a již vzpomenutý 2,6-diamino-3,5-dinitropyridin-1-oxid (DADNPO)<sup>25</sup>. Pro separaci raketových stupňů a práce v kosmu to jsou HMX, HNS<sup>45</sup>, 3,3'-diamino-2,2',4,4',6,6'-hexanitro-1,1'-bifenyl (DIPAM)<sup>44</sup> a 2,4,6-*tris*(2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,5-triazin (TPT)<sup>46</sup>.



#### 4. Energetické polymery

Pro přípravu náloží a znečistivění výbušnin jsou používány různé vosky, kaučuky, polybutadieny, polyuretany, polyethery i polyestery a pod. Tato pojiva však mají na výkon trhaviny či propelentu negativní vliv (s výjimkou hoření kompozitů), i když mohou výrazně pozitivně ovlivnit mechanické vlastnosti finálního výrobku. Zavedením explozoforní skupiny (např. nitro-, azido-, nitráto- a další) do monomeru lze jeho polymerací nebo polykondenzací získat energetické pojivo<sup>47</sup> necitlivé k mechanickým podnětům, samotné nepodléhající deflagraci či detonaci. Nejznámější, doposud používaný energetický polymer, je nitrát celulosy (nitrocelulosa, NC), tvořící základní bázi jedno- a dvoj-složkových bezdýmných prachů (jde o termosety). Ty jsou však k vnějším podnětům dosti citlivé. Novým energetickým polymerem je glycidylazidopolymer GAP s hustotou 1,3 g cm<sup>-3</sup>, který je v různých modifikacích používán jako pojivo nebo i plastifikátor<sup>29,47</sup>. Díky dobrým mechanickým vlastnostem může být použitý pro náplně s požadovanou funkčností v teplotním rozmezí -40 až +70 °C. Podobné vlastnosti mají polynitroxymethyloxetan, polyNMMO ( $\rho = 1,26 \text{ g cm}^{-3}$ ), a polyglycidyl-nitrát, polyGLYN ( $\rho = 1,42 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>29,47</sup>. Tyto polymery se obvykle síťují a jejich stabilita je přiměřená. Rozsáhlému výzkumu a vývoji jsou v současné době podrobené energetické termoplastické elastomery ETPE<sup>48</sup>, které jsou v pevném stavu elastické v rozmezí teplot -50 až +70 °C a při vyšší teplotě kapalné. Mohou být plněné krystalickou výbušninou (RDX, HMX, HNIW). Známým příkladem jsou kopolymery na bázi bis(azidomethyl)oxetan/tetrahydrofuran BAMO/THF<sup>29,47,48</sup>. Kompozice na jejich (a podobné) bázi jsou necitlivé, mechanicky odolné, mají dobrou stabilitu a delaborace je realizovaná ohřevem.

## 5. Propelenty

Patří sem bezdýmné prachy, tuhé a kapalné pohonné hmoty pro rakety a v některých případech i další výrobky (např. černý střelný prach). Stále dominují propelenty na bázi nitrocelulosity (nitrocelulosové prachy, monobase gunpowders) a směsi nitrátů celulosity s kapalnými nitráty ve formě tvrdých gelů (dvojsložkové prachy, doublebase gunpowders). Ve vojenské praxi jsou využívány také propelenty, ve kterých je další složkou krystalický nitramin, jako jsou nitroguanidin, RDX, HMX, HNIW<sup>48</sup>. Všechny výše uvedené propelenty obsahují také stabilizátory, případně i regulátory hoření. Tyto typy propelentů jsou široce využívány v hlavních zbraních a některých raketových systémech. Doba výbušné přeměny propelentů v hlavních zbraních je několik milisekund, dosahované tlaky jsou ve stovkách MPa; tento děj se nazývá deflagrací (dříve explozivním hořením) a nevzniká při něm rázová, nýbrž tlaková vlna.

Většina tuhých pohonných jednotek raket sestává z kompozitů, které jsou tvořeny směsmi krystalického oxidovačla a pojiva (palivová složka). Tyto kompozity jsou aditivovány modifikátory rychlosti hoření. Ještě stále v užívání jsou pohonné hmoty s chloristanem amonným (nebo i draselným) jako oxidovačlem, z něhož při hoření vzniká chlorovodík, který je ekologicky i detekčně nežádoucím produktem v atmosféře. Z toho důvodu je již od 70. let minulého století v pohonu balistických raket zaváděno používání amonné soli kyseliny dinitraminové<sup>43</sup> (ADN, je vyráběn nitrací amoniaku za hlubokých teplot<sup>50</sup>), v poslední době potom i hydrazoniové soli nitroformu (HNF)<sup>51</sup> a uvažuje se také o dusičnanu amonném<sup>43</sup>. Použití hydroxyterminovaného polybutadienu (HTPB) jako pojiva ustupuje před již zmíněnými energetickými polymery<sup>47–49</sup>, klasické plastifikátory pohonných hmot (ftaláty, sebakáty a pod.) jsou nahrazeny energetickými plastifikátory<sup>47</sup>, jako je *N-n*-butyl-*N*-(2-nitroxyethyl)nitramin (BUNENA)<sup>47</sup>, *bis*(2,2-dinitropropyl)formal/acetal (BDNPF/A)<sup>29</sup>, 2-methyl-2-nitroxymethyl-propan-1,3-dioldinitrát (metrioltrinitrát, TMETN)<sup>29</sup>, plastifikátor typu GAP<sup>29,47</sup>, další azido a oxe-tanové deriváty<sup>47</sup>, lineární nitraminy a jiné. V poslední době se zvýšení rychlosti hoření a výkonu propelentů dosahuje nano-aditivy, zejména nano-hliníkem (ALEX)<sup>37</sup>; přídavek zmíněného hliníku zvyšuje výbuchové teplo propelentu až o 50 % (cit.<sup>37</sup>).

## 6. Pyrotechnické směsi

Pyrotechnické směsi mají v technice široké uplatnění zejména při realizaci okamžitých opatření, neboť jsou spolehlivější, než elektronická zařízení. Tyto výrobky mají neobyčejně pestrý sortiment, zahrnují směsi od černého střelného prachu (pravděpodobně nejstarší pyroslož) přes „řecký oheň“ až po současné hlukové, signální, dýmotvorné, osvětlovací, zpoždovací, iniciační, vysokotermické a jiné složky<sup>52</sup>. V podstatě většinu se jedná o směsi oxido-

vadel a paliv, někdy pracujících na bázi výměny iontů. Jako oxidovačla jsou využívány vyšší oxidy kovů (např. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ale také soli kyslíkatých kyselin (chloristé, chlorečné, chromové, manganisté) a palivem jsou buď kovy nebo nejrůznější organické látky<sup>52</sup>. Vedle známého vojenského využití pyrosloží jsou dnes vyvíjeny systémy značně žádaných klamných cílů, které pracují nejen v oblasti viditelného spektra, ale i vlnových délkách sousedících<sup>53,54</sup>.

Velkým rozvojem prochází ve světě i ČR výzkum, vývoj a výroba záchranných prostředků od vybavení pilotní kabiny až po automobilové airbagy a utahovače záchranných pásů. Sjednocujícím prvkem těchto systémů jsou reakční doba (desítky milisekund), dlouhodobá stabilita a funkčnost a v neposlední míře i ekologicky neškodné složky směsi a produkty reakce. Původně používaný azid sodný v airbegových pyrosložích je nahrazován EMs ze skupiny vysokodusíkatých sloučenin (např. aminoquanidinium 5,5'-azobis-1*H*-tetrazolátem a jeho deriváty<sup>55</sup>). Tyto trendy budou zřejmě pokračovat. Je třeba znovu zde zmínit pyrosložce na bázi nano-částic, jako jsou termity<sup>35,37,56</sup> nebo iniciátory na bázi nano-křemíku<sup>14</sup> a jiné<sup>37,56</sup>.

## 7. Trendy základního výzkumu

Citlivost energetických materiálů (EMs) souvisí primárně s chemickou podstatou daného materiálu; v této souvislosti se dá hovořit o iniciační reaktivitě EMs. Velmi významný je však i způsob přenosu iniciačního impulzu do reakčního centra molekuly EM nebo molekuly nejreaktivnější komponenty výbušné směsi. Proto se základní výzkum EMs zaměřuje na vztah struktury a uskupení molekul k vlastnostem těchto materiálů<sup>9,30</sup>. Specifikem zde je časový rozměr, ve kterém probíhá výbušná reakce a to obvykle současně s uvolněním velkého množství energie. Iniciační detonace probíhá např. ve femtosekundách, fragmentace molekuly je ukončena v pikosekundách a rychlost detonace výkonné trhavinu činí okolo 8 mm za mikrosekundu. Studium mechanismu průběhu této výbušné reakce je krajně obtížné. Běžný přístup termodynamiky je v těchto případech nepoužitelný, neboť jde v podstatě o nerovnovážný děj, u kterého se dá určit jen výchozí a konečný stav. Simulace těchto rychlých dějů jsou v současnosti realizované řádově jen pro tisíce molekul na nejvýkonnějších počítačích, při čemž spotřeba strojového času je obrovská<sup>57</sup>. Na studium zmíněných nerovnovážných rychlých dějů jsou také používány molekulárně-dynamické metody<sup>58</sup>. Pro přímé sledování iniciační výbušných reakcí bylo použito Ramanovy spektroskopie, jejíž výsledky jsou v některých případech nadějně, v některých pochybně (zejména ze studia iniciační nitromethanu)<sup>30</sup>; zde je primárním problémem silně omezené množství zkoumaného vzorku.

V posledních 18 letech jsou v řešení iniciační reaktivity EMs používány DFT kvantově chemické výpočty<sup>30</sup>. Uvedený přístup přinesl celou řadu důležitých poznatků,

i když se vztahuje ke konformaci izolovaných molekul při 0 K; u polynitroslouchenin umožnil přibližně určit nitroskupinu v dané molekule, která by mohla jako první reagovat v procese iniciace výbušné přeměny<sup>30</sup>.

## 8. Stav ve výzkumu, vývoji a výuce v ČR

Základním výzkumem a výukou v oblasti EMs se na území bývalého Československa zabývá pouze Ústav energetických materiálů (ÚEnM) na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Z aktivit současné doby lze vzpomenout DFT analýzu reálných struktur molekul EMs (ve spolupráci s FCH VUT Brno), nalezených roentgenograficky, a pomocí získaných výstupů upřesňování znalostí o reakčních centrech molekul těchto materiálů a o přenosu iniciačních impulzů do těchto center. Pokračuje i starší výzkum vyhledávání klíčových atomů reakčních center molekul (studium reakčního mechanismu primární fragmentace EMs) pomocí <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N NMR chemických posunů a pomocí diferenční termické analýzy<sup>30</sup>. Technologický výzkum je zaměřen na nové cyklické nitraminy (např. BCHMX<sup>23,24</sup>) a prekurzory „zelených“ třasavin (spolupráce s Austin Detonator, a. s., Vsetín). Bezpečnostní aktivity ÚEnM spočívají v analýze rizik ve výrobcích výbušin a munice a nověji se přenášejí i do problematiky prekurzorů zneužitelných výbušin (ve spolupráci s VVUU Ostrava). Specializovaný aplikovaný výzkum probíhá u několika dalších organizací. Jde např. o řešení využití delabórátů, vývoj ekologických propelentů a třasavin, vývoj záchranných prostředků, detekce a identifikace výbušin, již vzpomenuťá problematika prekurzorů zneužitelných výbušin, ve spolupráci se zahraničím vývoj technologie výroby FOX-7 a řešení dalších problémů technické praxe. Nejvýznamnější z těchto organizací je Výzkumný ústav průmyslové chemie akciové společnosti Explosia Pardubice, s kterým ÚEnM úzce spolupracuje jak v oblasti výuky posluchačů, tak řešení některých výzkumných problémů v rámci grantových projektů MPO ČR a European Defence Agency.

Výuka na ÚEnM je realizována v oblasti teorie a technologie výbušin formou magisterského, PhD a licenčního studia. Ve spolupráci s Českým báňským úřadem se ústav podílí i na výchově technických vedoucích odstřelů. V rámci EU se ÚEnM zúčastňuje na řešení třetí etapy EU projektu Leonardo da Vinci s označením EUExnet, jehož cílem je vypracování systému výuky pracovníků z oblasti výzkumu, vývoje, výroby a aplikace výbušin a to na všech úrovních, za účelem zvýšení jejich způsobilosti a eliminace mimořádných situací v této činnosti. Ústav každoročně organizuje mezinárodní semináře<sup>59</sup> „New Trends in Research of Energetic Materials“, zacílené na mladé vědecko-výzkumné pracovníky a univerzitní učitele, jichž se zúčastňuje 190 až 200 specialistů z 24 až 27 států. Jak se ukázalo, tato setkání jsou dobrou vstupní branou do mezinárodní komunity nejen pro mladé české vědce, ale i pro jejich kolegy z celé Evropy.

*Tato práce byla podpořena z prostředků Výzkumného záměru MŠMT MSM 0021627501 a je věnována 90. výročí zahájení výuky v oblasti teorie a technologie výbušin v Čechách (prof. Dr. Ing. Cyrilem Krauzem v r. 1920 na nynější VŠCHT Praha).*

## LITERATURA

- Weerheijm J., Van Wees R. M. M., de Bruyn C. A. M., Karele J. W.: J. Japan Explos. Soc. 63, 330 (2003).
- Kazumi T., Okada T., Suzuki Y., Kanazawa M., Yoshida T.: Kayaku Gakkaishi 58, 1 (1977); Chem. Abstr. 126, 265936 (1977).
- Vágenknecht J., Zeman S.: J. Hazard. Mater. 119, 1 (2005).
- Johansson C. H., Persson P. A.: *Detonics of High Explosives*, str. 14. Academic Press, London 1970.
- Doring, K.: Chem. Fabrik 1937, 19; Chem. Abstr. 31, 12195 (1937).
- Dechy N., Bourdeaux T., Ayrault N., Kordek M.-A., Le Coze J.-C.: J. Hazard. Mater. 111, 131 (2004).
- Olah G. A., Square D. R.: *Chemistry of Energetic Materials*. Acad. Press, San Diego 1991.
- Agrawal J. P., Hodgson R. D.: *Organic Chemistry of Explosives*. Wiley, Hoboken 2006.
- Peiris S. M., Piermarini G. J. (ed.): *Static Compression of Energetic Materials*. Springer-Verlag, Berlin 2008.
- Fronabarger J. W., Williams M. D., Bichay M.: *AIAA 2007-5132, 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propuls. Conf. & Exhibit, Cincinnati, OH, July 2007*.
- Lieberman M. L.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, 436 (1985).
- My-Huynh H. V., Coburn M. D., Meyer T. J., Wetzler M.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 103, 10322 (2006).
- Cudzilo S., Nita M.: J. Hazard. Mater. 177, 146 (2010).
- du Plessis M.: Mat. Sci. Eng., B 147, 226 (2008).
- Svachoučková P.: *Proceedings of 11<sup>th</sup> Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"* (Otis J., Pachmaň J., eds.), str. 855-865, Univ. Pardubice, Pardubice 2007.
- Pepekin V. I., Korsunskii B. L., Denisaev A. A.: Combust. Explos. Shock Waves 44, 586 (2008).
- Ovčinnikov I. V., Machova N. N., Chmeľnickii L. I., Kuzmin V. S., Akimova L. N., Pepekin V. I.: Dokl. Akad. Nauk 359, 499 (1998).
- Latypov N. V., Bergman J., Langlet A., Wallmar U., Bemm U.: Tetrahedron 54, 11525 (1998).
- Pagoria P. F., Lee G. S., Mitchell A. R., Schmidt R. D.: Thermochem. Acta 384, 187 (2002).
- Sysoljatin S. V., Sakovič G. V., Surmačov V. N.: Usp. Khim. 76, 724 (2007).
- Zhang M.-X., Eaton P. E., Gilardi R.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 39, 39 (2000).
- Vágenknecht J., Mareček P., Trzciński W.: J. Energet. Mater. 20, 245 (2002).

23. Klasovítý D., Zeman S., Růžička A., Jungová M., Roháč M.: *J. Hazard. Mater.* 164, 954 (2009).
24. Klasovítý D., Zeman S. (Univ. Pardubice): *Způsob přípravy cis-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo[4,5-d]imidazolu*; Přihláška CZ patentu 2009-503 (28.07.2009).
25. Bergvall C., Sjoeborg P. (Bofors Explosives AB, Swed.): SE 519810 (2003); Chem. Abstr. 139, 216735 (2003).
26. Bellamy A. J., Golding P.: *Proceedings of 11<sup>th</sup> Seminar „New Trends in Research of Energetic Materials“*. Pt. 2, str. 466-475. Univerzita Pardubice, Pardubice 2008.
27. Huynh M.-H. V., Hiskey M. A., Hartline E. L., Montoya D. P., Gilardi R.: *Angew. Chem.* 43, 4924 (2004).
28. Chavez D. E., Tappan B. C., Hiskey M. A., Son S. F., Harry H., Montoya D., Hagelberg S.: *Propellants Explos. Pyrotech.* 30, 412 (2005).
29. Talawar M. B., Sivabalan R., Asthana S. N., Singh H.: *Combust. Explos. Shock Waves* 41, 264 (2005).
30. Klapötke T. M. (ed.): *High Energy Density Materials*. Springer, Heidelberg 2007.
31. Xu Song-ling, Lei Yong-peng, Yang Shi-qing, Zhang Wei: *HanNeng CaiLiao* 14, 340 (2006); Chem. Abstr. 148, 358446 (2008).
32. Wang H., Du Z.: *HanNeng CaiLiao* 13, 196 (2005); Chem. Abstr. 144, 491218 (2006).
33. Eremets M., Gavriiliuk A. G., Trojan I. A., Dzivenko D. A., Boehler R.: *Nat. Mater.* 3, 558 (2004).
34. Wang X., Hu H., Tian A., Wong N. B., Chien S.-H., Li W.-K.: *Chem. Phys. Lett.* 329, 483 (2000).
35. Plantier K. B., Pantoya M. L., Gash A. E.: *Combust. Flame* 140, 299 (2005).
36. Cudzilo S., Trzciński W. A., Kiciński W.: *Proceedings of 12<sup>th</sup> Seminar „New Trends in Research of Energetic Materials“* (Pachmáň J., Šelešovský J., Matyáš R., ed.), str. 98-108. Univerzita Pardubice, Pardubice 2009.
37. Thadhani N. N., Armstrong R. W., Gash A. E., Wilson W. H. (ed.): *Multifunctional Energetic Materials*, Vol. 896. MRS Symposium Proceedings Warrendale 2005.
38. Cook M. A.: *The Science of Industrial Explosives*. Ireco Chemicals, Salt Lake City 1974.
39. Wang X.: *Emulsion Explosives*. Metall. Ind. Press, Beijing 1994.
40. Dubnov L. V., Bacharevič N. S., Romanov L. I.: *Pro-myšlennye vzryvčatye veščestva*, 3. vyd. Izdat. Nedra, Moskva 1988.
41. Zeman S., Tamchyna V.: *Proceedings of 3<sup>rd</sup> World Conf. on Explosives*, str. 499-503. Brighton, GB 2005.
42. Kalacej V. I., Maccevič B. V., Glinskij V. P., Plechanov N. I., Šaligin N. K., Mardasov O. F., Fridman A. G.: *Bezop. Tr. Prom.* 1995, 32.
43. Borman S.: *Chem. Eng. News* 72, 18 (1994).
44. Zeman S., Roháč M.: *HanNeg CaiLiao* 14, 361 (2006); Chem. Abstr. 147, 524763 (2007).
45. Sikder A. K., Sikder N.: *J. Hazard. Mater.* 112, 1 (2004).
46. Anonym: *The Development of Spacecraft Explosives for the Lyndon B. Johnson Space Center*, Naval Surf. Weapons Cent., White Oak, NASA-CR-147547, 1976; Chem. Abstr. 85, 145386 (1976).
47. Provatas A.: *Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations. A Review of Recent Advances*, Report DSTO-TR-0966, DSTO, Aeronautical & Maritime Res. Lab., Melbourne, April 2000.
48. Sanghavi R. R., Asthana S. N., Singh H.: *J. Polym. Mat.* 17, 221 (2000).
49. Wanhatalo M., Menning D.: *Energetic Thermoplastic Elastomers as Binders in Solid Propellants*, Report FOI-R-0866-SE, Swedish Def. Agency, Tumba 2003.
50. Schmidt R. J., Bottaro J. C. (SRI Int., Menlo Park, Calif.): U.S. 5,316,749; Chem. Abstr. 121, 60802 (1994).
51. Louwers J.: *J. Pyrotech.* 1997, 36.
52. Kosanke K., Kosanke B., Sturman B., Shimizu T., Wilson M. A., von Maltitz I., Hancox R. J., Kubota N., Jennings-White C., Chapman D., Dillehay D. R., Smith T., Podlesak M. (ed.): *Pyrotechnic Chemistry*, Pyrotechnic Ref. Series No. 4, J. Pyrotechnics, Inc., Whitewater 2004.
53. Cudzilo S.: *Propellants Explos. Pyrotech.* 26, 12 (2001).
54. Krone U., Schulz E., Moeller K. (Nico-Pyrotechnik Hanns-Juergen Diederichs G.m.b.H. & Co. KG, Germany): DE 4337071; Chem. Abstr. 122, 243528 (1995).
55. Miyata Y., Abe M., Date S., Kohga M., Hasue K.: *Sci. Technol. Energet. Mater.* 69, 117 (2008).
56. Sarawadekar R. G., Agrawal J. P.: *Def. Sci. J.* 58, 486 (2008).
57. Sewell T. D.: *Cent. Eur. J. Energet. Mater.* 3, 19 (2006).
58. Holian B. L., Hermann T. C., Strachan A., Maillet J.-B. v knize: *Chemistry at Extreme Conditions* (Manaa M. R. ed.), str. 269-296. Elsevier, Amsterdam 2004.
59. Adresa webových stránek seminářů NTREM: <http://www.ntrem.com>.

**S. Zeman and P. Vávra** (*Institute of Energetic Materials, Faculty of Chemical Technology, University, Pardubice*): **Energy Materials – Present State and Trends in Development of Explosives**

The aim of the review is to draw attention to basic aspects of the present state and trends in development of main types of explosives and energy polymers. Some basic terms in the theory of explosion are interpreted. The present states of education, research and technologies of explosives in the Czech and Slovak Republics are characterized.