

Modyfikowanie stałych paliw raketowych polifunkcyjnymi pochodnymi ferrocenu

Tomasz Sałaciński¹, Wincenty Skupiński², Robert Dziura², Bogdan Florczak¹, Małgorzata Cieślukowska¹

1 - Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL

2 - Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, PL

Streszczenie: *Przedstawiono wielość praktycznych i potencjalnych zastosowań ferrocenu i jego pochodnych i na tej podstawie wskazano na możliwość łączenia prac rozwojowych nad aplikacjami tego typu związków w zastosowaniach cywilnych i wojskowych. Porównano właściwości wymienianych w literaturze jako stosowanych lub proponowanych do stosowania modyfikatorów prędkości spalania (MPS), stanowiących pochodne ferrocenu (MPS-Fc).*

Wskazano, że znacznie większe znaczenie w ocenie możliwości zastosowania pochodnych ferrocenu jako MPS-Fc, niż sam jego wpływ na prędkość spalania gotowego paliwa mają inne kryteria, głównie możliwości syntezy w skali kilku kilogramów, zagrożeń podczas wytwarzania i utylizacji. Omawiając możliwości modyfikacji składu paliw wskazano na przykładzie prób z CL-20, że zapewnienie stałości w czasie parametrów paliwa, np. kompatybilności składników paliwa z MPS-Fc, oraz właściwości niebezpiecznych. Opierając się na braku dostępności do kompletnych danych o zagrożeniach chemicznych stwarzanych przez współczesne składniki paliw raketowych zaproponowano wykorzystanie metody TEMCLEV-Ex do oceny instalacji otrzymywania paliw raketowych.

Wskazano, że decydującym kryterium wprowadzenia nowego MPS-Fc są koszty ekonomiczne oczyszczania i z tego powodu za najkorzystniejsze w odniesieniu do ładunków napędowych o dużych gabarytach uznano MPS-Fc stanowiące mieszaniny ciekłych pochodnych zawierających rozbudowane przestrzennie ligandy węglowodorowe, natomiast w odniesieniu do mniejszych ładunków napędowych – pochodne zawierające jeszcze i inne grupy, w zależności od oczekiwanych parametrów docelowego paliwa.

1. Wprowadzenie

W kraju prowadzone są od wielu lat badania otrzymywania oraz właściwości heterogenicznych stałych paliw raketowych (HSPR), w tym z zastosowaniem ich modyfikatorów prędkości spalania (MPS) – przyspieszających, spowalniających lub zapewniających - w pewnych zakresach ciśnień w komorze spalania - niezależność prędkości spalania od ciśnienia. HSPR są wieloskładnikowymi i niejednorodnymi układami, których głównymi wagowo składnikami są paliwo oraz utleniacz. Paliwo pełni równocześnie rolę lepiszcza i jest to polimer organiczny zaś utleniaczem jest nieorganiczna sól z anionami zawierającymi jak najwięcej atomów tlenu. Ponadto, oprócz MPS, wprowadza się do HSPR także:

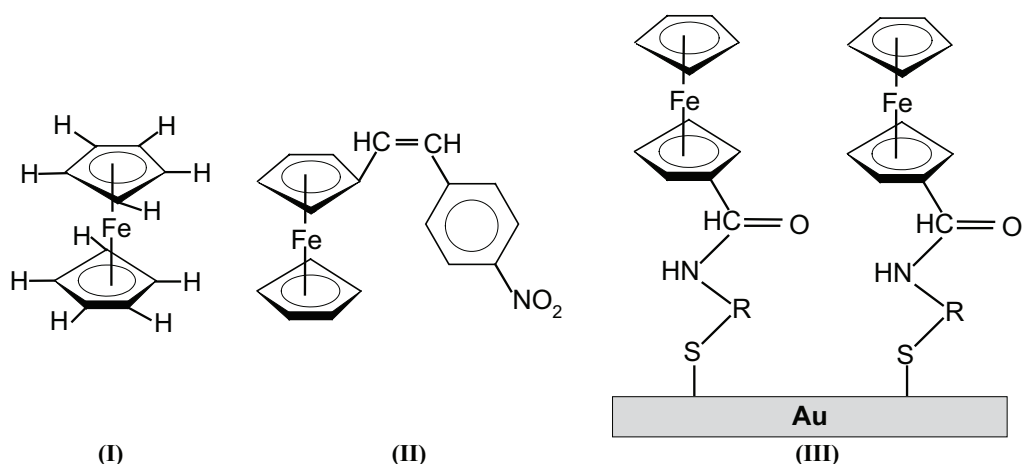
- plastyfikatory,
- stabilizatory i antyutleniacze,
- wulkanizatory,
- środki powierzchniowo czynne,
- katalizatory polimeryzacji,
- środki obniżające temperaturę zapłonu,
- substancje hydrofobowe,
- substancje podnoszące energetyczność paliwa.

Perspektywiczne wymogi dotyczące oczekiwanych parametrów balistycznych, zapewnienia bezpieczeństwa użytkowania i technologii produkcji stymulują stałe rozszerzanie oferowanej bazy surowcowej o nowe MPS. Spośród MPS stanowiących pochodne ferrocenu (MPS-Fc) największe oczekiwania związane są z pochodnymi

polifunkcyjnymi. Polifunkcyjność MPS-Fc polega na tym, że pochodna taka nie tylko poprawia właściwości paliwa w stosunku do ferrocenu, ale także posiada dodatkowo cechy właściwe dla innego z ww. składników paliwa, a przez to jej wprowadzenie umożliwia wyeliminowanie innego składnika ze składu, którego cechy posiada. Jednocześnie zachowywane są właściwości całej kompozycji paliwowej, wtedy najczęściej dodatek polifunkcyjny ułatwia procesy otrzymywania paliwa o danych właściwościach, albo też - poprzez wprowadzenie nowego składnika lub zwiększenie zawartości składnika dotychczas stosowanego, „w miejsce” składnika wyeliminowanego – doprowadza się do zmiany właściwości paliwa. W efekcie modyfikując tylko jeden składnik paliwa, tzn. MPS-Fc, można otrzymać HSPR posiadające nie tylko odpowiednio zmienioną prędkość spalania, ale także – w zależności od właściwości MPS-Fc - korzystniejsze parametry energetyczne, zwiększoną adhezyjność lepiszcza z utleniaczem, zwiększoną adhezyjność paliwa z warstwą ekranującą, lepsze parametry reologiczne, itp. Tego typu modyfikacje nie są możliwe do uzyskania przy stosowaniu nieorganicznych MPS. Powyższe zalety zapewnia obecność w MPS-Fc grup funkcyjnych, np. tlenodonorowych, polarnych, reaktywnych i węglowodorowych. Wprowadzenie nowych grup musi być skorelowane z właściwościami chemicznymi i fizycznymi pozostałych składników paliwa. Zasadniczym kryterium oceny potencjalnych MPS-Fc jest nie tylko ich wpływ na zmianę wielkości wybranych parametrów użytkowych HSPR, ale i bezpieczeństwo stosowania, gdyż obecność MPS-Fc może powodować wzrost wrażliwości HSPR na bodźce zewnętrzne.

1.1. Ferrocen i jego pochodne w gospodarce i nauce

Dicyklopentadienylżelazo, ferrocen, $(C_5H_5)_2Fe$, nr CAS [102-54-5] (rys. 1, struktura I) został otrzymany po raz pierwszy przez Keala i Pauson'a w 1951 [1]. Jego „kanapkową” strukturę ustalili Woodward, Rosenblum wraz z Whiting'iem w 1952, oraz - niezależnie, w tym samym roku - Wilkinson [2].



Rys. 1. Ferrocen i jego dwie pochodne o potencjalnym zastosowaniu w branżach cywilnych

Spektakularnym obszarem wykorzystania ferrocenu i jego pochodnych, jest ich zastosowanie jako modyfikatorów procesów spalania, głównie HSPR. Z tego też względu, szereg pochodnych podlega ograniczeniom w handlu międzynarodowym na mocy tzw. Listy podwójnego zastosowania. Z drugiej strony, istnieje znaczące zainteresowanie ferrocenem i jego pochodnymi w przemyśle cywilnym, np.: petrochemicznym, tworzyw sztucznych, elektronice, elektrochemii, nanotechnologii, medycynie, syntezie organicznej. W latach 2006 – 2008, w bazie Chemical Abstract notowano około 700 pozycji rocznie poświęconych ferrocenowi i jego pochodnym.

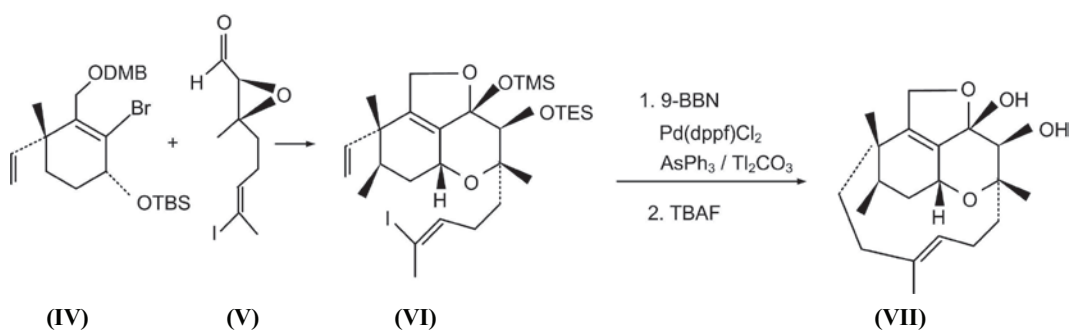
Współczesne badania nad otrzymywaniem nowych składników stałych paliw raketowych są bardzo kosztowne. Z myślą o zapewnieniu racjonalnego wykorzystania nakładów poniesionych na tego typu badania, konieczne jest równoległe ocenianie potencjalnych MPS pod kątem potrzeb w branżach cywilnych np.: elektronice,

elektrochemii, optoelektronice, nanotechnologii, medycynie, syntezie organicznej.

Wiele potencjalnych MPS może być cennym materiałem do innych zastosowań. Przedstawiona na rys. 1, struktura **(II)** posiada wg Maty [3] szczególne nieliniowe właściwości optyczne, a ze względu na obecność grupy nitrowej może okazać się korzystna z punktu widzenia zastosowania w HSPR (zob. rys. 8, struktury **(X)** i **(XI)**). W [4] przedstawiono krajowe możliwości badań nad wykorzystaniem monowarstwy pochodnej tiolowej na powierzchni złota (Au), struktura **(III)**, gdzie R = $-(\text{CH}_2)_{11-12}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ lub grupa węglowodorowa. Struktura **(III)** zawiera analogiczne ugrupowania jak struktury potencjalnych MPS-Fc **(XII)**, **(XIII)** i **(XIV)**.

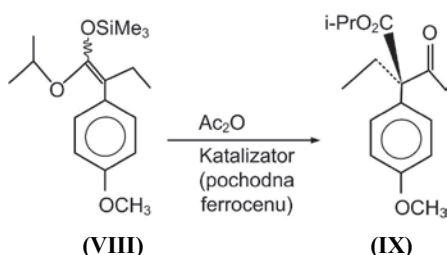
Shin-ichi [5] podaje, że optycznie czynne pochodne ferrocenu służą jako czynniki powodujące wysoką stereoselektywność asymetrycznych reakcji w chemii organicznej. W tym zakresie największe znaczenie mają pochodne ferrocenu jako katalizatory tych reakcji, np. tiolowe pochodne ferrocenu [6-9], czy też amonofosforowe [10]. Wg Ma [11], zastosowanie pochodnych ferrocenu pozwala na syntezę α,β -epoxy ketonów, w reakcji Darzen'a z wydajnością (70 ÷ 90)%. Ferrocen jest stosowany jako korzystny ligand lub katalizator w syntezie organicznej [12]. Syntezą stereoisomerów zajmowały się w kraju w latach 1980-tych zespoły w Krakowie i Katowicach [13].

Kondensacja przedstawionych na rys. 2 substratów **(IV)** i **(V)** prowadzi do **(VI)**. Dzięki zastosowaniu katalizatora zawierającego dppf, czyli 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen możliwe jest zamknięcie pierścienia i otrzymanie **(VII)** [14]:



Rys. 2. Schemat syntezy z zastosowaniem pochodnej ferrocenu – Pd(pddf)Cl₂ [14]

Zastosowanie katalizatora zawierającego pochodną ferrocenu umożliwia enancjoselektywne acylowanie **(VIII)** do **(IX)** z wydajności 90% [15] – zob. rys. 3:



Rys. 3. Schemat syntezy z zastosowaniem pochodnej ferrocenu [15]

Dostępnych jest bardzo wiele publikacji o zastosowaniu ferrocenu przy otrzymywaniu nanorurek węglowych, np. [16] oraz włókien węglowych np. [17]. W kraju szereg prac nad właściwościami adduktu ferrocenu do fulleneru opublikowali Byszewski i Kowalska [18-20].

Pruchnik [21] podaje, że polimery zawierające ferrocen cechuje duża trwałość termiczna, niska toksyczność, wysoka absorpcja promieniowania ultrafioletowego i gamma. Polimery z częściowo utlenionym żelazem, ferrocenowo-ferroceniowe, mają właściwości półprzewodnikowe. Najczęściej stosowane monomery to

winyloferrocen, diwinyloferrocen, ferrocenyloacetylen, 2-ferrocenylobutadien. Breunig przytacza w swoim przeglądzie [1], że pochodne polimeryczne ferrocenu zawierające bor są interesujące z punktu widzenia otrzymania polimerów przewodzących, gdyż puste orbitale p boru pozwalają na przekazywanie impulsów elektronowych. Znane są także próby stosowania alkilo(amino) pochodnych ferrocenu jako dodatków do polimerów ułatwiających ich biodegradowalność [22].

Można znaleźć wiele doniesień nt. zastosowania lub badania aktywności pochodnych ferrocenu, jako składników czynnych leków np. [12,23]. Pruchnik [21] podaje, że m. in. sole typu $[\text{FeCp}_2]^+ \text{X}^-$ (gdzie: $\text{X}^- = \text{Cl}_3\text{CCOO}^-$, $2,4,6\text{-(O}_2\text{N)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$, FeCl_4^-) wykazują właściwości antynowotworowe. Na stronie internetowej poświęconej rosyjskim projektom badawczym [24] można przeczytać, że Rosjanie rozpatrywali możliwość podjęcia badań nad grupą (alkilo)azo pochodnych ferrocenu, jako substancjami o działaniu antynowotworowym, przy czym doszli do tego wniosku na podstawie wstępnych badań nad mechanizmem wpływu alkilowych pochodnych ferrocenu na przebieg spalania HSPR zawierających chloran (VII) amonu (AP). Breunig'a przytacza w [1] informacje o pochodnych ferrocenu o stwierdzonej aktywności przeciwko malarii (ang. nazwa „Ferroquin”, $\text{C}_{26}\text{ClFeH}_{28}\text{N}_3$) oraz rakowi piersi (ang. nazwa „Hydroxy-Ferrocifen”, $\text{C}_{31}\text{FeH}_{35}\text{NO}_2$).

Ferrocen może być stosowany jako środek pochłaniający ciepło w smarach [12]. W tym zakresie pochodne ferrocenu zawierające siarkę są wykorzystywane w obszarze zastosowań tribologicznych. W kraju, zastosowaniem pochodnych ferrocenu w tribologii zajmuje się np. Janecki [25-28].

Podjęmowano próby zastosowania ferrocenu w paliwach samochodowych. Temat nie okazał się perspektywiczny, ze względu na tworzenie się aglomeratów żelaza (tlenku), co uszkadzało powierzchnie wewnętrzne silnika. Jak wynika np. z [29,30] zagadnienie to nadal jest przedmiotem badań. Jako dodatek do paliw ciekłych stosowany jest także – omawiany dalej typowy MPS-Fc - katocen, czy też np. oktyloferrocen, $\text{C}_{18}\text{FeH}_{26}$ [31]. Znanych jest szereg publikacji zajmujących się zastosowaniem pochodnych ferrocenu, jako materiałów o potencjalnym zastosowaniu w optyce nieliniowej [7,32,33]. Korzystne właściwości, jako ciekłe kryształy, wykazały pochodne ferrocenu o ogólnym wzorze $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=CN-(X)C}_6\text{H}_5\text{-O(O)-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_n\text{H}_{2n+1}$, gdzie: $\text{X}=\text{H}$, OH , $n=3\text{--}12$ [34]. Pochodne ferrocenu stosuje się także w badaniach nad DNA do wykrywania i znakowania jego składników, np. [8-10]. Pochodne ferrocenu o nazwach handlowych: Josiphos, Mandyphos, Naud, Taniaphos i Walphos, stosowane są w praktyce jako składniki zestawów analitycznych [35].

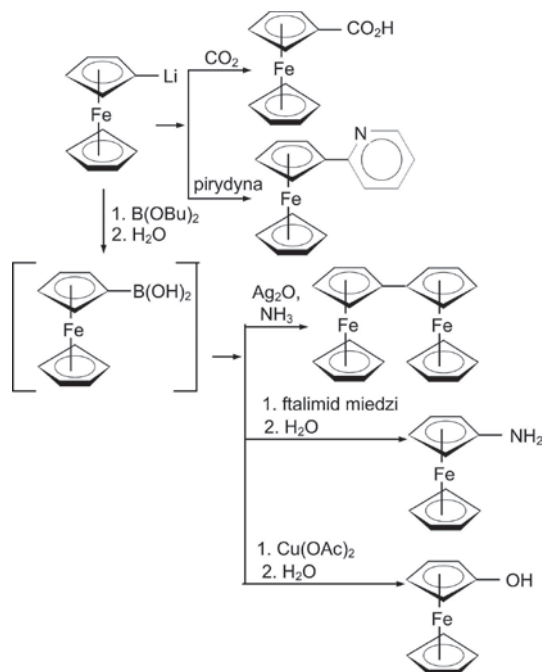
Istnieje szereg specyficznych zastosowań pochodnych ferrocenu. Ferrocen może być stosowany jako katalizator w syntezie amoniaku [23]. Poszukiwane były pochodne ferrocenu korzystne jako pokrycia antykorozyjne poszycia statków [36,37], czy też jako materiał pozwalający na separację substancji w oparciu o reakcje redox [38], np. TcO_4^- [39].

Nie wszystkie w wyżej wymienionych zastosowań ferrocenu i jego pochodnych mają znaczenie praktyczne. Wskazują one jednak na to, że ta grupa związków metali organicznych posiada właściwości, które są interesujące pod wieloma bardzo różnymi względami.

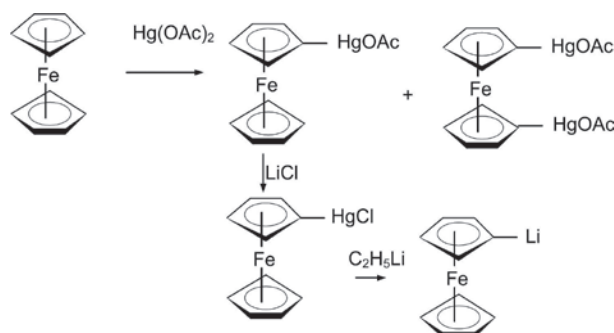
1.2. Otrzymywanie pochodnych ferrocenu

Podstawowym kryterium oceny celowości praktycznego zastosowania pochodnej ferrocenu jako MPS-Fc jest możliwość uzyskania jej w ilości co najmniej kilku kg. Najtrudniejszym etapem otrzymywania pochodnych ferrocenu jest funkcjonalizacja pierścienia cyklopentadienylowego. Otrzymanie pochodnych ferrocenu można przeprowadzić na drodze substytucji do ferrocenu albo zastępując w warunkach syntezy ferrocenu cyklopentadien jego odpowiednią pochodną.

Pierwszym etapem substytucji do ferrocenu może być metalacja, gdyż metaloceny triady żelaza ulegają znacznie łatwiej metalowaniu pierścieni niż benzen [21]. Najczęściej stosuje się w tym celu butylolit i octan rtęci. Korzystne jest także stosowanie związków boru (zob. rys. 4).



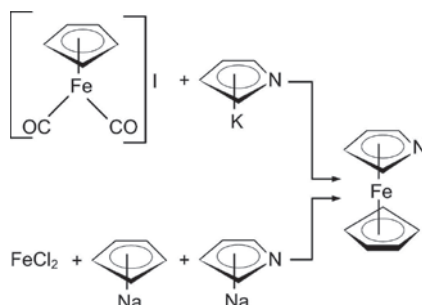
Rys. 4. Główne kierunki wykorzystania litoferrocenu [21]



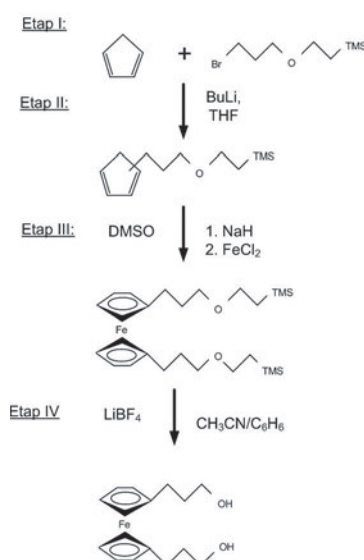
Rys. 5. Metalacja ferrocenu [21]

Reakcja ferrocenu z n-butyloitem daje mieszaninę 1,1'-dilitoferrocenu i litoferrocenu. Stosując tetrametyloet ylenodiaminę można w zależności od warunków otrzymać jeden albo drugi z ww. związków litoorganicznych [21]. Podobnie w reakcji z octanem rtęci powstaje mieszanina mono- i dipochodnej rtęcioorganicznej. Pod wpływem chlorku litu następuje w nich wymiana reszty acetylooctowej na chlorek, z którego w reakcji z etylolitem uzyskuje się litoferroceny (zob. rys. 5).

Kierunek syntezy polegający na podstawieniu ferrocenu jest o wiele częściej stosowany niż drugi z wspomnianych powyżej - poprzez zastosowanie, jako substratu podstawionego cyklopentadienu. Oczywistym powodem jest ograniczona dostępność tego typu węglowodorów. Nie jest to jednak kierunek całkowicie zarzucony. Pruchnik [21] podaje, że kompleksy azacyklopentadienylowe można otrzymać w reakcji pirolilosodu lub pirolilopotasu, jak przedstawiono to na rys. 6. Można także wykorzystać reakcję Mitsunobu [40], której przykład przedstawia rys. 7.



Rys. 6. Otrzymywanie heteroferrocenów [21]



Rys. 7. Schemat otrzymywania pochodnej ferrocenu z podstawionego cyklopentadienu [40]

1.3. Perspektywiczne kierunki poszukiwania modyfikatorów prędkości spalania stałych heterogenicznych paliw raketowych

Poszukiwania MPS-Fc mogących zastąpić ferrocen w paliwie wynikają z dwóch wad ferrocenu. Są to:

- zdolność do sublimacji, przez co w procesie otrzymywania paliwa powstają straty ferrocenu na etapie dozowania do go kompozycji paliwowej, jak też niemożliwe jest przekroczenie pewnej jego zawartości w paliwie (ustala się stan równowagi pomiędzy ferrocenem w paliwie i w atmosferze stosowanej w procesie technologicznym),
- zdolność do migracji w usieciowanym paliwie, co skutkuje powstawaniem w czasie składowania obszarów w paliwie o różnej zawartości żelaza (związanego w ferrocenie), a zatem i o różnej prędkości spalania.

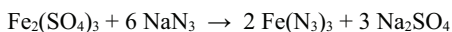
Znane są pochodne ferrocenu, które wykazują korzystniejsze właściwości pod ww. względami, niemniej i w ich przypadku należy uwzględnić możliwość migracji [41-45].

Znaczącą grupę MPS stosowanych w HSPR stanowią tlenki metali przejściowych tj. żelaza, chromu, miedzi, lub ich sole jak chromiany, azotany lub wanadany. W ostatnich latach dużą popularnością cieszą się MPS o nanometrycznych rozmiarach cząstek. Także rozdrobnione proszki metali są brane pod tym względem pod uwagę. Z jednej strony nie są one zdolne do migracji ani sublimacji, ale z drugiej strony nie tworzą one jednorodnych układów z polimerowymi lepiszczami, co prowadzi do istotnych utrudnień w procesach technologicznych. Wzrost szybkości spalania można uzyskać nie tylko przez wprowadzenie MPS. Nguyen [46] wskazał, że mniej korzystny wpływ na szybkość spalania katocenu niż butacenu można zrównoważyć

modyfikacją części AP poprzez jej sporowacenie.

W paliwach o bardzo dużej prędkości spalania mogą być stosowane organiczne MPS zawierające stosunkowo dużo azotu i niebędące pochodnymi ferrocenu, jak np. 2-diazo-4,6-dinitrofenol (DDNP) [47,48]. W tym przypadku, realnym zagrożeniem jest przejście spalania w detonację [49,50].

Jako perspektywiczne materiały wysokoenergetyczne uważa się związki składające się w dużym stopniu z azotu. Szczególnie jest to widoczne w odniesieniu do lepiszcz HSPR, czy też materiałów wybuchowych kruszących i inicjujących, natomiast brak jest doniesień o wysokoazotowych MPS, chociaż znane są różne związki nieorganiczne żelaza zawierające azot – wśród nich nawet azydek żelaza(III), $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$, otrzymywany wg [51] w reakcji:

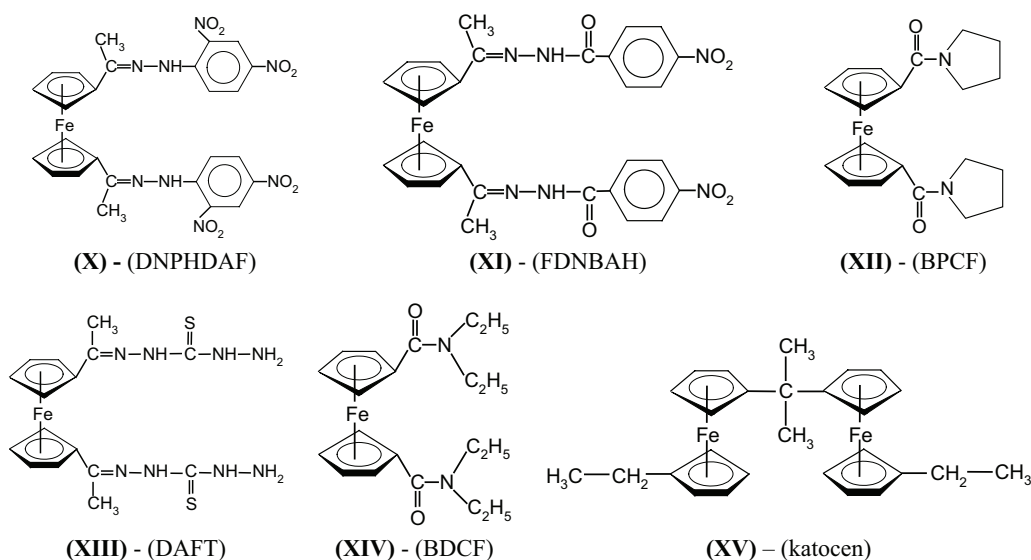


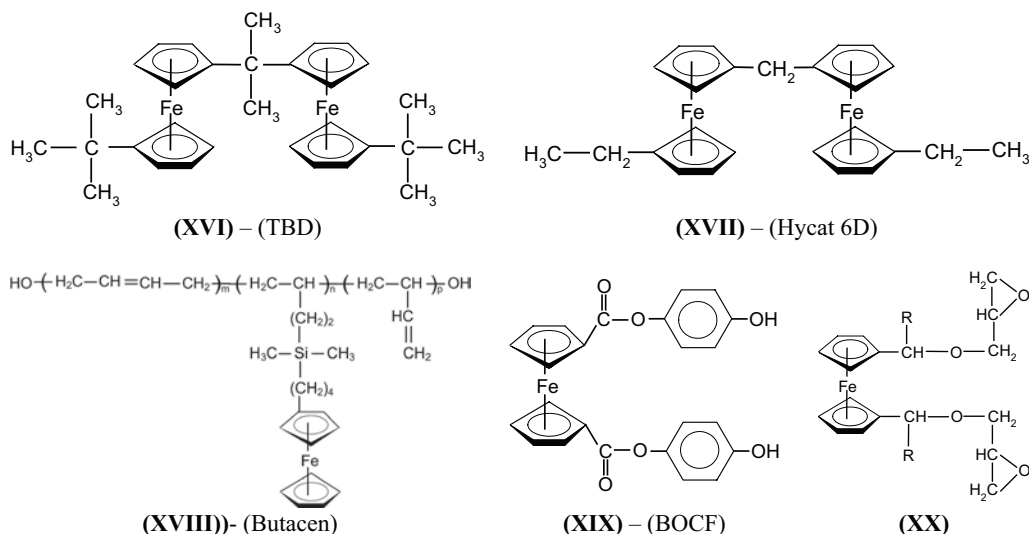
Wg [51] kompleks $[\text{Fe}^{(+3)}(\text{N}_3)_3]^{3-}$ daje trwałe sole z dużymi kationami organicznymi. Niemniej nie znaleziono danych literaturowych o badaniu tego typu związków w SPR w postaci wolnej (jako indywidualia chemiczne), ani o badaniu pochodnych ferrocenu zawierających tego typu ugrupowania.

Na podstawie pracy własnej [52], opartej na wielokierunkowej analizie możliwości i potrzeb w zakresie modernizacji składu HSPR uznano, że perspektywiczne kierunki poszukiwania polifunkcyjnych MPS-Fc związane są z pochodnymi posiadającymi podstawniki z grupami zwiększającymi ciepło spalania.

1.4. Potencjalne i praktyczne kierunki poszukiwań modyfikatorów prędkości spalania zawierających ferrocen

Dane literaturowe dostarczają informacji o wielu różnorodnych typach pochodnych ferrocenu potencjalnie mogących zastąpić ferrocen w HSPR. W celu wprowadzenia żelaza do paliwa poprzez zastosowanie pochodnych ferrocenu stosuje się albo MPS-Fc występujące jako indywidualia chemiczne (także mieszaniny izomerów), albo jako elementy strukturalne wbudowane w lepiszcze [53,54]. Przykłady przedstawiono na rys. 8 (struktury (X) ÷ (XX)).





Rys. 8. Przykłady pochodnych ferrocenu o strukturze o potencjalnym zastosowaniu jako MPS-Fc, wg danych literaturowych. W nawiasie – skrót zwyczajowy nazwy pochodnej.

Możliwe są dwa zasadnicze kierunki poszukiwań nowych MPS-Fc związane z niżej wymienionymi grupami związków. Pierwsza grupa, jest stosunkowo dobrze opisana w literaturze. Stanowią ją układy zbudowane z ferrocenu podstawionego rozbudowanymi przestrzennie podstawnikami węglowodorowymi. Brak zdolności do migracji w paliwie uzyskuje się przez fizyczne unieruchomienie „zakotwiczenie” cząstek MPS-Fc pomiędzy łańcuchami lepiszcza. Są to np.:

- **2,2'-bis(etyloferrocenilo) propan**, (katocen, Plutorac EFP). Jego postać stosowana w HSPR jest mieszaniną 6 izomerów o wysokiej temperaturze wrzenia [45]. Jeden z nich przedstawia struktura (XV).
- **2,2-bis(t-butylodicyklopentadienyl)żelazo) propan** (TBD) - struktura (XVI). Nie zawiera wodorów przy węglach sąsiadujących z pierścieniem aromatycznym, które mają udział w długookresowych procesach utleniania oraz migracji takich MPS-Fc, jak: **(bis(etylodicyklopentadienyl)żelazo) metan** (Hycat 6D, - struktura (XVII)) i katocen. Paliwo z TBD w stosunku do paliwa z katoceniem charakteryzuje się mniejszą wrażliwością mechaniczną i na iskrę elektryczną. [55]

Drugą główną grupę stanowią reaktywne (polarne) pochodne ferrocenu. Uniemożliwienie sublimacji i migracji tego typu MPS-Fc z paliwa następuje poprzez jego wbudowanie w strukturę lepiszcza podczas sieciowania. Sztandarowym przykładem tego typu MPS-Fc jest **butacene** (rys. 8 struktura (XVIII)) [46,56,57]. Jest to pochodna krzemooorganiczna stanowiąca prepolimer α, ω - dihydroksypolibutadienu (HTPB). Działa nie tylko jako MPS-Fc, ale i jako dodatek sieciujący HTPB. Skutkiem zdolności do sieciowania jest brak zdolności do migracji w paliwie. Oferowany jest w USA pod nazwą handlową SNPE Butacene® 800, przez firmę Mach I Inc. [58].

Innym przykładem podstawnika funkcyjnego jest grupa hydroksylowa 4,4'-bis(ferrocenyl)-1-pentanolu (BEFPO) która reaguje z grupą izocjanianową środka sieciującego [59]. Wg Nielsena [60] **izocyjanian 3,3-diferrocenylobutylu** oraz – także na podstawie [45] - **4,4-diferrocenilo-1-pentanol** mogą być zastosowane jako MPS-Fc, gdyż:

- są stabilne w środowisku utleniającym;
- mogą być łatwo chemicznie związane z lepiszczem stałego paliwa raketowego;
- mają wysoką rozpuszczalność w paliwie;
- nie powodują niejednorodności;
- nie migrują w paliwie;

- nie są lotne;
- nie krystalizują pod wpływem stałych dodatków.

Kishore i inni [44] szeroko omówili możliwości zastosowania jako MPS-Fc reaktywnych pochodnych zawierających w podstawnikach siarkę, tlen i/lub azot. Zalety ich stosowania to:

- maksymalizacja udziału małowartościowych produktów spalania i - generalnie - wartości ciepła spalania. Osiąga się to poprzez wprowadzenie do ligandu MPS-Fc grup: - tlenodonorowych [$-C(=O)-O-C\leq$] – struktura (XIX); - nitrowych [$\geq C-NO_2$]; i/lub - rozkładających się z wytworzeniem azotu [grupy: $>C=N-NH-C\leq$, czy też $>C=N-NH_2$] – struktury (X), (XI), (XIII).;
- zwiększenie adhezji części paliwowej z utleniaczem, poprzez wprowadzenie grup polarnych do ligandu MPS-Fc, takich jak: [$>C=S$], [$>C=O$], [$-C(=O)-N-C\leq$], czy też [$-C(=O)-O-C\leq$] – np. struktury (XIII), (XI), (XII), (XIV), (XIX).;
- zapewnienie innych właściwości, korzystnych w szczególnych zastosowaniach. Ligandy MPS-Fc mogą umożliwić stabilizację chemiczną paliwa zawierającego nitrocelulozę, jako dodatek w paliwach na bazie polimerów z grupami azydowymi typu GAP. Można to osiągnąć wprowadzając do ligandu grupy wiążące tlenki azotu, np. grupa [$\geq C-N(C_2H_5)_2$] - struktura (XIV).

Wg [61], **1,1'-bis(1-glicydoksyalkilo)ferroceny** nie migrują w paliwie, ze względu na duży ciężar cząsteczkowy, małą lotność i zdolność do reagowania (poprzez grupy epoksydowe) z lepiszczami na bazie polibutadienu z grupami karboksylowymi, CTPB. Można z nich wytworzyć homopolimeryczne powłoki na kryształach utleniacza, przed wprowadzeniem go do paliwa. Mogą być zastosowane jako ciekłe plastyfikatory, homopolimeryzujące do wysokiego ciężaru cząsteczkowego. Postać ogólną tego typu MPS-Fc przedstawia struktura (XX), gdzie R = H lub alkil (1 – 8 atomów węgla; najlepiej 1 – 2 atomy).

Inne poszukiwania w zakresie sieciujących polifunkcyjnych MPS-Fc związane są z zastąpieniem ogólnie znanego trójfunkcyjnego środka sieciującego MAPO (tlenku tris-1-(2-metylo)azirydinylo fosfiny, numer CAS 57-39-6) [62]. Fosforoorganiczne pochodne ferrocenu, (np. $(Ph_5C_5)Fe(C_5H_4-P(-C(CH_3)_3))$) mogą mieć, także „cywilne” zastosowanie [63].

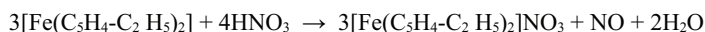
1.5. Wpływ modyfikatorów prędkości spalania na technologię utylizacji heterogenicznych stałych paliw raketowych

Przemiany gospodarcze i polityczne doprowadziły do sytuacji, że na rynku światowym mamy do czynienia ze znacznymi ilościami odpadów HSPR. W 1980r. oczekiwano, że ilość tego typu odpadów wyprodukowana w okresie od 1976 do 1989, będzie 4×10^6 kg [64]. W ramach układu START-2 liczono się z koniecznością zniszczenia ponad 20 000 ton różnego typu stałych paliw raketowych. Agencja Ochrony Środowiska (Environmental Protection Agency, EPA) wydała w USA zakaz prowadzenia utylizacji metodą spalania na wolnym powietrzu [65]. Przepis ten będzie coraz rygorystyczniej wprowadzany w różnych państwach. U podstaw tego typu zakazów jest oszacowanie, że spalanie 1000 kg paliwa raketowego daje około 330 kg odpadów stałych i około 400 kg toksycznych gazów (CO oraz HCl) [64]. Oznacza to, że coraz bardziej istotne dla naszego przemysłu krajowego jest opracowanie innych metod utylizacji. W tym kontekście, metody te powinny w szczególności uwzględniać dwa podstawowe aspekty związane ze stosowaniem MPS-Fc, tzn. powodowanie wzrostu wrażliwości na bodźce zewnętrzne oraz utrudnianie prowadzenia procesów chemicznych podczas utylizacji HSPR.

Pierwszy z wymienionych, czyni proces utylizacji niezwykle niebezpiecznym. W [66] podano, że jedną z głównych przeszkód w utylizacji paliw zawierających ferrocen jest stałe jego odkładanie się na powierzchni ładunku, co prowadzi do wzrostu wrażliwości paliwa na uderzenie, tarcie, bodźce elektrostatyczne i termiczne. Podobnie, katocen zwiększa wrażliwość paliw. W procesach utylizacji chemicznej, oprócz odzysku takich głównych składników paliw jak oktogen, AP i aluminium, bierze się pod uwagę możliwość recyklingu MPS-Fc, np. dietyloferrocenu [67] i katocenu [68].

Ze względu na wymagania technologii utylizacji, wykorzystujących kwas azotowy (HNO_3), przedstawionych w [67,69], opracowywane MPS-Fc nie powinny zakłócać działania mieszaniny powodującej rozrywanie wiązań lepiszczu – ang. „disrupting mixture” (DM). Pochodne ferrocenu łatwo utleniają się tworząc jony ferroceniowe.

W DM, zachodzi przemiana dietyloferrocenu w azotan dietyloferrocenylowy zgodnie z równaniem:



Azotan dietyloferrocenylowy, łączy się z obecnymi w DM związkami polarnymi tworząc związki nierozpuszczalne w DM, które wytrącają się na powierzchni paliwa. Akumulacja takich produktów może doprowadzić do całkowitego zatrzymania procesu przerywania wiązań w lepisczu.

2. Część doświadczalna

Prezentowane w niniejszej pracy syntezy pochodnych ferrocenu przeprowadził zespół pod kierunkiem prof. Wincentego Skupińskiego (Instytut Chemii Przemysłowej).

Wyniki badań eksperymentalnych nad właściwościami paliw zawierających omawiane w tej pracy MPS-Fc zostaną przedstawione w kolejnych pracach. W tej części omówiono wyniki prac własnych i spostrzeżenia w zakresie syntezy wybranych pochodnych ferrocenu, optymalizacji doboru składników paliwa oraz wyniki zastosowania metody TEMCLEV-Ex do oceny zagrożeń przy wytwarzaniu HSPR, jako zasadniczych elementów od których należy rozpocząć pracę na badaniem właściwości paliw.

W dalszych pracach, wyniki odnoszone będą do paliwa odniesienia o składzie przedstawionym w tabeli 1. W wcześniejszych pracach zbadano właściwości kompozycji zawierających analogiczne składniki (zob. tabela 2).

Tabela 1. Skład paliwa odniesienia

| Składnik | Zawartość [% wag] |
|--|-------------------|
| AP | 57,99 |
| Lepiszczce: kauczuk PBAN (BKN) + środek sieciujący | 10,41 |
| Oktogen (HMX) | 17,00 |
| 2,4-dinitrotoluen (DNT) | 0,99 |
| Adypinian di-oktylu (ADO) | 4,01 |
| Pył aluminiowy | 9,00 |

Tabela 2. Właściwości paliw zawierających analogiczne składniki do paliwa odniesienia [70,71]

| Składnik | Zawartość składnika [% wag] | | | | | |
|---|-----------------------------|-------|--------|----------|---------|----------|
| | 79,00 | 78,00 | 72,00 | 63,00 | 58,00 | 49,00 |
| AP | 79,00 | 78,00 | 72,00 | 63,00 | 58,00 | 49,00 |
| Lepiszczce | 11,55 | 16,20 | 16,61 | 16,17 | 10,40 | 10,40 |
| HMX | --- | --- | --- | 15,00 | 17,00 | 17,00 |
| DNT | --- | --- | --- | --- | 1,00 | 1,00 |
| ADO | 4,45 | 3,60 | 6,39 | 3,63 | 4,00 | 4,00 |
| Pył aluminiowy | 5,00 | 2,00 | 5,00 | 2,00 | 9,00 | 18,00 |
| Ferrocen | --- | 0,20 | --- | 0,20 | 0,60 | 0,60 |
| Właściwości: | | | | | | |
| Gęstość, [g cm ⁻³] | 1,71 | 1,652 | 1,62 | 1,649 | 1,741 | 1,780 |
| Ciepło spalania, [J g ⁻¹] | 5800 | --- | 4460 | 4330 | 5586 | 6657 |
| Prawo spalania, w zakresie p/p ₀ : | 1 ÷ 90 | --- | 1 ÷ 90 | 30 ÷ 110 | 1 ÷ 180 | 30 ÷ 110 |
| u = A(p/p ₀) ⁿ | | | | | | |
| A = | 1,145 | --- | 1,624 | 0,953 | 2,063 | 3,543 |
| n = | 0,450 | --- | 0,299 | 0,580 | 0,407 | 0,283 |

2.1. Materiały

W syntezach stosowano odczynniki handlowe: aceton (POCh), etanol (POCh), metanol (POCh), octan etylu (POCh), heksan (frakcja) (Płock) dichlorometan (POCh), eter dietylowy (POCh), chlorek tert-butyłu (Aldrich), chlorek acetylu (Aldrich), 2,4-dinitrofenylohydrazyna (POCh) 85% kwas ortofosforowy (CHEMPUR), chlorek glinu (POCH), trifluorek boru w eterze (Aldrich), glinowodorek litu cz (Aldrich), bezwodnik octowy cz (POCh), octan sodu cz (POCH), węglan sodu cz (POCH), wodorowęglan sodu (POCh), siarczan magnezu (POCh), wodorotlenek sodu cz (POCh) oraz ferrocen 98% (ABCR) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

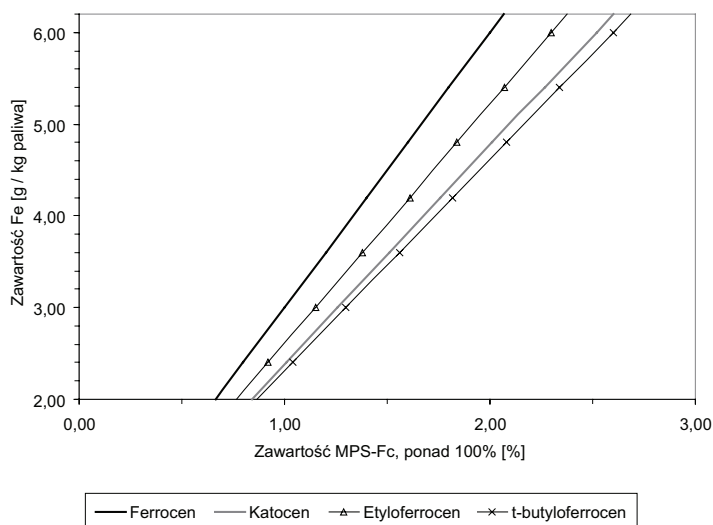
Dichlorometan destylowano znad P_2O_5 tuż przed rozpoczęciem reakcji. Eter dietylowy do reakcji otrzymywania etyloferrocenu destylowano znad stopu potasu z sodem każdorazowo tuż przed rozpoczęciem reakcji. Do syntezy 2,2'-bis(etyloferrocenylo)propanu i 2,2'-bis(tert-butyloferrocenylo)propanu stosowano aceton cz.d.a., frakcję heksanową suszono nad sitami 4 Å.

2.2. Wybór składu paliwa odniesienia

Porównując wpływ różnego typu MPS na właściwości HSPR korzystne jest wpięrow określić układ odniesienia, czyli stałą proporcję pozostałych składników paliwa. Następnie badać wpływ MPS otrzymując paliwa zawierające modyfikator dodany jako „ponad 100%”. W porównywaniu wyników należy odnieść się do ilości żelaza wprowadzonego wraz z daną ilością MPS-Fc. Jak przedstawiono na rys. 9, w zależności od budowy chemicznej MPS-Fc, przy zawartości modyfikatora 2% (ponad 100%), można teoretycznie wprowadzić żelazo do 1 kg paliwa o składzie jak podano w tabeli 1 w ilościach:

- 6,0 g – dla ferrocenu,
- 5,2 g – dla etyloferrocenu,
- 4,8 g – dla katocenu,
- 4,6 g – dla tert-butyloferrocenu.

Generalnie, zmniejszenie zawartości żelaza w paliwie prowadzi do zmniejszenia prędkości jego spalania.

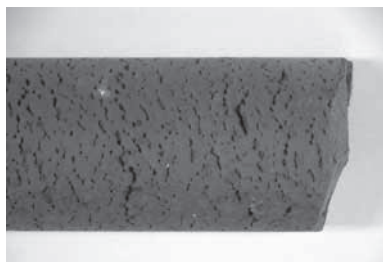


Rys. 9. Obliczanie równoważnika żelaza w stosunku do ferrocenu, katocenu, etyloferrocenu oraz t-butyloferrocenu

2.3. Optymalizacja utleniacza

Stosowane w przyszłości HSPR mogą w ogóle nie zawierać AP (paliwa zawierające sól amoniową dinitroaminy, ADN) lub będą zawierały jego mieszaniny z innymi utleniaczami (np. z azotanem(V) amonu), czy z dodatkami niezawierającymi chloru i podnoszącymi energetyczność paliwa (wprowadzenie nitroamin: HMX, FOX-7 i CL-20).

Znane są doniesienia literaturowe o zastosowaniu heksogenu (RDX) w HSPR, lecz wstępne analizy [71] wykazały korzystniejszy wpływ zastosowania HMX niż RDX. Na podstawie wyników Gołofita [72], wg których ferrocen jest niekompatybilny z ADN zrezygnowano z otrzymywania paliw z tym utleniaczem. Powodem rezygnacji z zastosowania NTO i CL-20 w paliwie odniesienia była ich niekompatybilność z niektórymi podstawowymi składnikami paliwa. Utwardzone paliwo o składzie jak podano w tab. 1, tyle że cały HMX zastąpiono w nim CL-20 posiadało liczne defekty struktury wskazujące na wydzielanie się produktów gazowych podczas utwardzania (zob. rys. 10).



Rys. 10. Skutki wydzielania się produktów gazowych podczas utwardzania paliwa zawierającego CL-20.

2.4. Optymalizacja układu plastyfikującego lepiszcze

HSPR zawiera około 80% składników stałych. Do tak wysokonapełnionej mieszaniny konieczne jest dodawanie substancji powierzchniowo czynnych zapewniających leżność mieszaniny odpowiednią do otrzymywania paliwa metodą odlewania. Substancje te pozwalają na wprowadzenie więcej stałych składników przy zachowaniu tej samej leżności masy. Środki powierzchniowo czynne zwiększają również trwałość dyspersji i stabilizują paliwo. Stosuje się poliglikole i ich estry, sorbitany i ich estry z kwasem olejowym.[72]

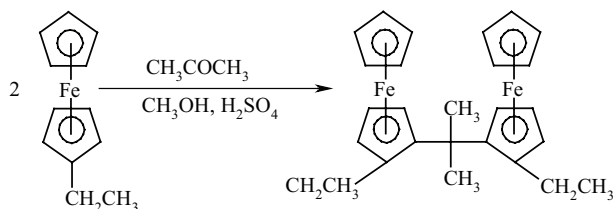
Wprowadzenie plastyfikatora w ilości ponad 5% może skutkować jego wypacaniem się z mieszaniny paliwowej podczas jej utwardzania, utrudnieniem przebiegu utwardzania oraz pogorszeniem właściwości mechanicznych ładunku. Badania nad otrzymywaniem i właściwościami paliw zawierających dodatku ferrocenu w ilości 0,6 % przy obecności plastyfikatorów zawierających grupę nitrową (DNT i TNT) przedstawiono w [73].

2.5. Otrzymywanie pochodnych ferrocenu

2.5.1. Synteza bis(etylferrocenylo)propanu i bis(tert-butyloferrocenylo)propanu

2,2'-bis(etylferrocenylo)propan, o nazwie handlowej „katocen”, jest jedną z najważniejszych pochodnych ferrocenu stosowanych jako dodatki do HSPR, gdyż ma bardzo korzystne własności fizyczne i chemiczne. W temperaturze pokojowej jest cieczą o znacznej lepkości, w wyższej temperaturze doskonale mieszalny i kompatybilny z typowymi składnikami HSPR, odporny na utlenienie, wolniej migruje w paliwie niż HYCAT-6 (Arapahoe Company, nazwa handlowa mieszaniny alkilowych pochodnych ferrocenu). Jeden z składników modyfikatora Hycat-6 przedstawiono na rys. 8 (struktura **(XVII)**).

Katocen (rys. 8, struktura **(XV)**) i związki o analogicznej budowie do katocenu otrzymuje się w wyniku kondensacji odpowiednich alkilferrocenów z ketonami w mieszaninie kwas/alkohol [74], jak przedstawiono to na rys. 11.



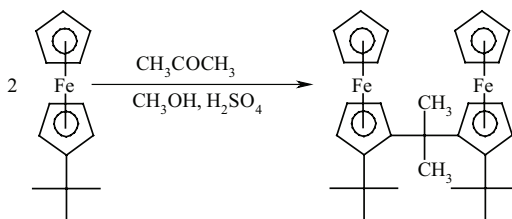
Rys. 11. Schemat otrzymywania katocenu

Do otrzymywania katocenu i 2,2'-bis(tert-butyloferrocenylo)propanu (tert-butylokatocenu) użyto reaktora stożkowego o pojemności 1 litra, zaopatrzonego w podwójną chłodnicę zwrotną, wkraplacz z rurką pod powierzchnią cieczy. Reakcje prowadzono w atmosferze argonu, z bardzo intensywnym mieszaniem reagentów. Do oczyszczania stosowano apteczny węgiel aktywny CML FPV. Z względu na niski koszt mieszaninę poreakcyjną metanolu z kwasem siarkowym wykorzystywano jednorazowo, bez zawrotu.

Do mieszaniny 87 ml alkoholu metylowego i 34,5 ml stężonego kwasu siarkowego (przygotowanej w temperaturze do 50 °C) dodano na raz 65,47 g etyloferrocenu. Następnie, intensywnie mieszając, podniesiono temperaturę do (80 ÷ 82) °C i wdroplono 13,3 ml acetonu w czasie (45 ÷ 60) minut. Mieszaninę utrzymywano w tej temperaturze przez łączny (z dodawaniem acetonu) czas 6 h i schłodzono do temperatury pokojowej. Do roztworu dodano (200 ÷ 300) ml heksanu i po wymieszaniu rozdzielono warstwę organiczną. Do niej dodano niewielką ilość bezwodnego węgla sodu, po czym mieszano przez 1 h. Przesącz mieszano następnie z 5 g sproszkowanego węgla aktywnego przez 3 h. Po odsączeniu węgla i oddestylowaniu heksanu na wyparce uzyskano 62,5 g surowego katocenu. Usunięto z katocenu nieprzereagowany etyloferrocen i ślady ferrocenu poprzez destylację próżniową w atmosferze argonu. Otrzymano 50,38 g (wydajność 70,38%) czystego katocenu - ciemnoczerwonego oleju, prześwitującego na żółto w cienkiej warstwie, o znacznej lepkości, prawie bezzapachowego. Ośmiokrotne powtórzenie powyższej reakcji dało sumarycznie 400 g katocenu. Próbkę katocenu poddano analizie metodą ¹H NMR. Ze względu na odbiegający od przewidywanego teoretycznie stosunek intensywności pasm protonowych przyjęto, że otrzymany 2,2'-bis(etyloferrocenylo)propan zawiera niewielki dodatek polimerów (trimerów) katocenu. Wydzielenie ich z katocenu jest możliwe (preparatywnie GC lub HPLC), lecz podnosi koszty jego otrzymania. W praktycznym zastosowaniu katocenu w HSPR nie przeszkadzają one i można traktować je jako dodatkowy składnik lepiszcza i odpowiednio do ilości tego typu zanieczyszczeń zmodyfikować zawartość lepiszcza w paliwie.

2.5.2. Synteza 2,2'-bis(tert-butyloferrocenylo)propanu

W metodzie przedstawionej na rys. 11, jako substrat do syntezy dimerycznych pochodnych ferrocenu można zastosować także tert-butyloferrocen (zob. rys. 12). Powstały z niego 2,2'-bis(tert-butyloferrocenylo)propan (tert-butylokatocen, TBD - rys. 8, struktura **(XVI)**) charakteryzuje się mniejszą zdolnością do migracji w ładunku paliwa niż katocen, gdyż objętościowo większe podstawniki utrudniają migrację). Reakcję prowadzi się w niższej temperaturze i przez dłuższy czas w porównaniu z syntezą katocenu. Wydajność kondensacji jest jednak nieco niższa w przypadku rozbudowanych pochodnych ferrocenu.



Rys. 12. Schemat otrzymywania tert-butylokatocenu

Reakcję wg rys. 12 prowadzono korzystając z analogicznego zestawu laboratoryjnego jak w syntezie katocenu (p. 2.5.1.). Do mieszaniny 88,5 ml alkoholu metylowego i 35,7 ml stężonego kwasu siarkowego (przygotowanej w temperaturze do 50 °C) dodano na raz 72 g tert-butyloferrocenu. Następnie, intensywnie mieszając, podniesiono temperaturę do 65 °C i wdroplono 17,8 ml acetonu w czasie (45 ÷ 60) minut. Mieszaninę utrzymywano w tej temperaturze przez łączny (z dodawaniem acetonu) czas 6 h i schłodzono do temperatury pokojowej. Do roztworu dodano (200 ÷ 300) ml heksanu i po wymieszaniu rozdzielono warstwę organiczną. Do niej dodano niewielką ilość bezwodnego węgla sodu, mieszano przez 1 h. Przesącz mieszano następnie z 5 g sproszkowanego węgla aktywnego przez 3 h. Po odsączeniu węgla i oddestylowaniu heksanu na wyparce usunięto nieprzereagowany tert-butyloferrocen i ślady ferrocenu poprzez destylację próżniową w atmosferze argonu. Otrzymano 51 g (wydajność 65%) czystego 2,2'-bis(tert-butyloferrocenylo)propanu - ciemnoczerwonego oleju, o znacznej lepkości, prawie bezzapachowego.

Analiza ^1H NMR otrzymanej substancji wykazała istnienie także pochodnych dwu- i trój- tert-butylowych przy każdej cząsteczce związku

2.6. Ocena zagrożeń w produkcji paliw raketowych metodą TEMCLEV-Ex

Wymóg uzyskania paliw o wysokich charakterystykach energetycznych związany jest często z koniecznością użycia bardziej niebezpiecznych składników chemicznych lub procesów. Nawet AP, nie uznawany za szczególnie niebezpieczny, może spowodować poważny wypadek [75]. W odniesieniu do pochodnych ferrocenu można stwierdzić ograniczony dostęp do danych toksykologicznych substancji „o przeznaczeniu strategicznym”. Ferrocen jest drażniący przy wdychaniu i kontakcie skórny oraz może powodować podrażnienia i że efektem długotrwałej pracy z ferrocenem może być uszkodzenie wątroby [76]. Natomiast, generalnie, dla MPS-Fc nie są podawane ich charakterystyki toksykologiczne, np. brak ich w pracy [77], odnoszącej się do katocenu. Dlatego, wszystkie pochodne ferrocenu należy traktować jako nie mniej szkodliwe niż ferrocen. Z tego względu konieczne jest także stosowanie metod oceny zagrożeń w produkcji HSPR, zarówno pod kątem zagrożenia wybuchem lub pożarem, jak i właściwości niebezpiecznych dla zdrowia związanych z ekspozycją na działanie substancji drażniących, szkodliwych i trujących.

Zadanie to najlepiej spełnia metoda TEMCLEV-Ex (Technology & Media Classification & Evaluation System - Explosives), [78-80], która służy do oceny zagrożenia wybuchem i pożarem w procesach produkcyjnych materiałów wybuchowych, a która wyrosła z metody TEMCLEV stosowanej w przemyśle chemicznym.

W pracy [81] przeprowadzono analizę zagrożeń w produkcji HSPR. Ponadto wprowadzenie MPS-Fc o silnie zaznaczonych właściwościach szkodliwych dla ludzi (trujących, drażniących, działających korozyjnie) zwiększa stopień zagrożenia w procesie otrzymywania paliw, mimo wprowadzania ich w małych ilościach i stosowaniu standardowych zabezpieczeń. W związku z tym uznano, że najistotniejsze zagrożenia związane są z szkodliwością dla zdrowia składników paliwa podczas długoterminowej ekspozycji na ich działanie.

We wcześniejszej pracy [82] analizowano możliwość wykorzystania w ramach TEMCLEV-Ex danych o wypadkach. W wyniku analizy wypadków powstałych w produkcji stałych paliw raketowych, podobnie jak miało to miejsce przy analizie wypadków z kruszącymi materiałami wybuchowymi, stwierdzono, że podstawowym czynnikiem rzutującym na bezpieczeństwo pracy podczas otrzymywania HSPR jest kultura organizacji firmy (sposób kierowania firmą) w której dany proces się odbywa. Najlepiej przedstawił to zagadnienie James Reason w 1997 r. W [83] została zacytowana jego koncepcja trzech kultur organizacji firmy w kontekście warunków sprzyjających wypadkom (tabela 3).

Tabela 3. Koncepcja J. Reasona (1997) kultur organizacji firmy w kontekście warunków sprzyjających wypadkom [83]

| Kultura patologiczna (Pathological Culture) | Kultura biurokratyczna (Bureaucratic Culture) | Kultura postępową (Generative Culture) |
|---|--|---|
| Nie chcę wiedzieć. | Mogę nie wiedzieć. | Szukam wiedzy. |
| „Posłańcy przynoszący złe wiadomości są zabijani”. | Posłańcy przynoszący złe wiadomości są wysłuchani, jeżeli przyjdą. | Posłańcy przynoszący złe wiadomości są szkoleni i nagradzani. |
| Liczba osób odpowiedzialnych jest maksymalnie zawężana. | Liczba osób odpowiedzialnych jest ograniczona do pewnego obszaru. | Odpowiedzialność jest dzielona. |
| Błędy są karane. | Błędy prowadzą do lokalnych napraw. | Błędy prowadzą do daleko idących reform. |
| Nowe pomysły są aktywnie zwalczane. | Nowe pomysły często stwarzają nowe problemy. | Nowe pomysły są mile widziane. |

W efekcie końcowym analizy wypadków, zaproponowano w [84], że przy pracach z materiałami wybuchowymi (w tym HSPR) optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie systemu organizacji pracy obowiązującego w górnictwie, gdyż w porównaniu do ilości materiałów wybuchowych, które się stosuje, skala wypadków spowodowanych niewłaściwym postępowaniem z materiałami wybuchowymi lub wadami tych materiałów jest znikoma.

3. Wnioski

W oparciu o przedstawione w pracy doświadczenia własne oraz rozpoznanie literaturowe nasuwają się następujące wnioski:

- 3.1. Wprowadzenie nowych polifunkcyjnych MPS-Fc powinno być połączone z poszukiwaniem ich zastosowania w cywilnych obszarach badawczych i aplikacyjnych.
- 3.2. Modernizację polegającą na wprowadzeniu nowego MPS-Fc, należy uznać za korzystną zarówno w odniesieniu do ładunków napędowych o dużych gabarytach (preferowane tańsze, np. MPS-Fc zawierające wyłącznie rozbudowane przestrzennie ligandy węglowodorowe), jak i w odniesieniu do mniejszych ładunków napędowych (uzasadnione zastosowanie droższych MPS, ale pozwalających na wielokierunkową poprawę właściwości, np. MPS-Fc zawierających kilka grup funkcyjnych, w tym zwiększających ciepło spalania). Stosowanie MPS-Fc zawierających tylko podstawniki węglowodorowe pozwala na ograniczenie kosztów produkcji w skali przemysłowej, gdyż modyfikatory te można stosować razem z obecnymi w nich zanieczyszczeniami będącymi pochodnymi ferrocenu, a udział tych zanieczyszczeń można oszacować na podstawie analizy $^1\text{H NMR}$ i uwzględnić w bilansie materiałowym paliwa jako składniki lepiszcza.
- 3.3. Podstawowym kryterium możliwości wprowadzenia nowej pochodnej ferrocenu jako MPS-Fc jest nie tylko jej wpływ na parametry użytkowe HSPR, ale także na wrażliwość tych paliw na bodźce zewnętrzne oraz spełnienie wymagań bezpieczeństwa technologii ich otrzymywania i utylizacji.
- 3.4. Analiza zagrożeń metodą TEMCLEV-Ex wykazała, że wprowadzenie MPS-Fc o silnie zaznaczonych właściwościach szkodliwych dla ludzi (trujących, drażniących, działających korozyjnie) zwiększa stopień zagrożenia w procesie otrzymywania paliw, mimo wprowadzania ich w małych ilościach.

Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2008 jako projekt badawczy.

Literatura

- [1] Jens-Michael Breunig, *Ferrocene a short overview*. JWG-University of Frankfurt, <http://www.prisner.de/Activities/Seminars/subjects/Breunig2.pdf>
- [2] A. N. Nesmeyanov, *A Lecture. Substitutions in the Ferrocene Nucleus*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 246, No. 1247 (Aug. 26, 1958), pp. 495-503
- [3] Mata J.A. et al., *Syntheses characterization and second-order nonlinear optical behavior of new ferrocenyl-terminated phenylethenyl oligomers with a pendant nitro group*. New. J. Chem. 2001, 25(2), 299 – 304
- [4] Malinowska E. et al., *Badania nad nowymi warstwami pośrednimi miniaturowych sensorów potencjometrycznych*. VII Szkoła-Konferencja „Metrologia wspomagana komputerowo” Tom III: Wojskowa Akademia Techniczna, Waplewo, maj 2005, 45 – 54
- [5] Shin-ichi et al., *Regioselective Aminolysis and Hydrolysis of Chiral 1,4-Ferrocenyl Diacetate*. J. Org. Chem. 69, 15, 2004, 4991 - 4996
- [6] Karlström A. S. E., Huerta F. F., Meuzelaar G. J., Bäckvall J.-E., *Ferrocenyl Thiolates as Ligands in the Enantioselective Copper-Catalyzed Substitution of Allylic Acetates with Grignard Reagents*. Synlett 2001 SI, 923 - 926
- [7] Benoit Pugin, Xiang Dong Feng, Marc Thommen, *Tetradentate ferrocene ligands and their use*, Patent India, Application 7991/DELNP/2006 published 2007-04-20, <http://india.bigpatents.org/view/52669/982c2de4007>
- [8] Brettar J., Bürgi T., Donnio B., et al., *Ferrocene-Containing Optically Active Liquid-Crystalline Side-Chain Polysiloxanes with Planar Chirality*. Advanced Functional Materials 2006, 16, 260-267
- [9] Mancheño O. G., Priego J., Cabrera S. et al., *1-Phosphino-2-sulfonylferrocenes as Planar Chiral Ligands in Enantioselective Palladium-Catalyzed Allylic Substitutions*. J. Org. Chem., 2003, 68, 3679-3686.

- [10] Amoroso D., Graham T. W., Guo R. et al., *Aminophosphine Catalysts in Modern Asymmetric Synthesis*. *Aldrichimica Acta*, 41, 1, 15 – 26, 2008
- [11] Ma F. et al., *Highly Efficient Solid-State Synthesis of α,β -Epoxy Ketones*. *J. Synth. Org. Chem.* 12, 2005, 1945 - 1948
- [12] *Ethylferrocene*, <http://chemicalland21.com/arokorhi/industrialchem/organic/ETHYL%20FERROCENE.htm>
- [13] Czech B., Ratajczak A., Nagraba K., *Diastereomeric Oxathia[n](1,1')ferrocenophanes*. *Monatshefte für Chemie: Organische Chemie Und Biochemie*, Vol. 113, (8-9), 1982, <http://www.springerlink.com/content/v1w86x35584275v7/>
- [14] Taber D., *Synthesis of (+)-Phomactin A*. *Org. Chem. Highlights* 2004, May 3. <http://www.organic-chemistry.org/Highlights/2004/03May.shtm>
- [15] Taber D., *Enantioselective Construction of Quaternary Centers*. <http://www.organic-chemistry.org/Highlights/2006/20March.shtm>
- [16] Kazunori Kuwana, Kozo Saito, *Modeling ferrocene reactions and iron nanoparticle formation: Application to CVD synthesis of carbon nanotubes*. *Proc. of the Combustion Institute* Vol. 31, 1857 – 1864, 2007, <http://www.sciencedirect.com/science/journal.15407489>
- [17] Wang, Chun-Shan; Huang, Ya-Jen; Tan, Yen-Chu; Ko, Kai-Jen; Yang, Shih-Peng, *Producing vapor-grown carbon fibers having 3D linkage structure by fluidized bed heat-treatment of hydrocarbons and thiophene with ferrocene-based catalyst*. Patent USA 2006147629 A1 6, Jul 2006,
- [18] Byszewski P., Klusek Z., *Some properties of fullerenes and carbon nanotubes*. *Opto-Electronics Review* 9 (1) 203-211, (2001). https://std2.phys.uni.lodz.pl/pdf/OER_9_203_2001.pdf
- [19] Kowalska E., Byszewski P., Popławska M. et al. *Ferrocene Derivative in 1,3 Dipolar Cycloaddition Reaction to Fullerene C60*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 65, Number 2 / August, 2001, <http://www.akademai.com/content/hw52m35535rw4l0t/>
- [20] Kowalska E., Byszewski P., Klusek Z. et al, *Thermal modification of ferrocene derivative adducts to c_{60} for SMT observations*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 74, Number 2 / November, 2003, <http://www.springerlink.com/content/q1kk7683k60r85u3/>
- [21] Pruchnik F., *Chemia metaloorganiczna. Pierwiastki przejściowe*. PWN, ISBN 83-01-09854-6, Warszawa 1991
- [22] *Biodegradable Plastics - Developments and Environmental Impacts*. Nolan-ITU Pty Ltd. ExcelPlas Australia, 2002 <http://www.environment.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/chapter4.html>
- [23] *Ferrocene. Efficient and Multifunctional Additive*. <http://www.aaainternational.com/T/ferrocene.html>
- [24] *Development of new Antitumor Ferrocene-based Compounds*. <http://tech-db.istc.ru/ISTC/sc.nsf/html/projects.htm?open&id=0464>
- [25] Janecki H. P., *The characteristic of tribologically investigated surfaces in the presence of ferrocene sulphur derivatives*. *Tribologia* 1, 1999, (163), 21 - 39.
- [26] Janecki H. P., *Ferrocene Sulphides and Boundary Lubrication*, *Tribologia* 3, 1999, (165), 365 – 576.
- [27] Janecka M., Janecki H. P., *Reiboberfläche in geschmierten Systemen*, Kurzreferatenband. Tagung Festkörperanalytik, B12, s.146, Chemnitz 25-26.06.2001.
- [28] Janecki H. P., Janecka M., *Charakterisierung des Ausgangszustandes von Oberflächen und von tribologisch beanspruchten Oberflächen*. Kurzreferatenband. Tagung Festkörperanalytik, B13, s. 147 Chemnitz 25-26.06.2001.
- [29] Kaliszewski W., *The Use of Ferrocene-Based Fuel Borne Catalysts*. Prezentacja firmy Octel, (dostępna 2008 r.) <http://www.arb.ca.gov/diesel/presentations/020602/OctelFBC.pdf>
- [30] http://www.fpccanada.ca/web_files/RDI_Technical_Bulletins/RDI_TB_1104.1.htm
- [31] <http://yktianyuan.en.alibaba.com/product/200015779/200496775/Catalyst/octylferrocene.html>
- [32] Wright M. E., Toplikar E. G., *Organometallic NLO Polymers. Linear Main-Chain NLO Polymers of Ferrocene*. 13 DEC 1991 <http://www.dtic.mil>

- [33] Qing-Bao Song, Ru-Xiang Lin, Zhen-Ping Yang, Chen-Ze Qi, *Pd-catalyzed Synthesis of \dot{I}_c -Biarylacryl Ferrocenes via Suzuki Cross-coupling*. *Molecules* 2005, 10, 634-639, <http://www.mdpi.org/molecules/papers/10060634.pdf>
- [34] Yu. Galyametdinov, Kadkin O., Ovchinnikov I., *Synthesis of liquid crystal ferrocene derivatives and their complexes with Cu²⁺*. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya*, No. 2, pp. 402 - 407, February, 1992.
- [35] http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Chemistry/Chemical_Synthesis/Product_Highlights/Solvias_Ligands.html#Josiphos%20Ligands
- [36] Varanasi Srikanth, Remington M. P.Jr., *Disposition of iron oxide coatings on a glass substrate*. Application 1936/KOLNP/2006 published 2007-05-18, <http://india.bigpatents.org/view/55921/66cb791ceb1>
- [37] *New Ferrocene Based Anticorrosion Formula for Concrete Steel Rebars*. *SITIS Archives - Topic Details*, http://www.dodsbir.net/SITIS/archives_display_topic.asp?Bookmark=20214
- [38] Katakya R., Cameron N. R., Marder T. B., Zhao C., *PolyHIPE Materials for Advancing the Capabilities of Electrochemical Sensors: A Feasibility Study*. <http://www.dur.ac.uk/ritu.katakya/sensors%20report%20011203.pdf>
- [39] Gillett S. L., *Beyond Prometheus: Nanotechnology and Resources*. Prepared for the Foresight Institute. December, 2001, All rights reserved. Used by permission., <http://www.seismo.unr.edu/ftp/pub/gillett/whitepaper.doc>
- [40] Jankowiak A., Jasiński M., Kaszynski P., *1,1'-Bis(3-hydroxypropyl)ferrocene: Preparation and substitution with polyfluoroalkyl groups*. *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 3637 - 3641,
- [41] Ünver A. et al., *Investigation of Acetyl Ferrocene Migration from Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Elastomers by Means of Ultraviolet-Visible and Atomic Absorption Spectroscopic Techniques*. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 96, 2005, 1654 - 1661
- [42] Kubota N., *Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion*. WILEY-VCH GmbH, Weinheim, Niemcy, 2002
- [43] Davenas A., *Solid Rocket Propulsion Technology*. Pergamon Press, Paris 1988
- [44] Kishore K., Prema S., Iyanar K., Pandureng L.P., *Mechanistic studies on the effect of Ferrocene bonding agents in composite solid propellants*. "Fuel 1994, vol. 73, no. 10, 1583 – 1590
- [45] Jungbluth H., Menke K., *Ferrocenederivative: Effiziente Abbrandmodifikatoren für Composit-Raketentreibstoffe und Gasgeneratoren*. 27th Int. Ann. Conf. of ICT "Energetic Materials. Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics", Karlsruhe, Niemcy, 1996, 147-1 – 147-17
- [46] Nguyen T. T., *The effects of ferrocenic and carborane derivative burn rate catalysts in AP composite propellant combustion: mechanism of ferrocene-catalysed combustion*. Technical Report DSTO-TR-0121, Australia 1995, <http://hdl.handle.net/1947/4254>
- [47] *Embedded explosives as burning rate accelerators for solid propellants*, Patent USA US5015310
- [48] Holl G. et al. *Structure and Bonding in 2-Diazo-4,6-Dinitrophenol (DDNP)*, *Prop. Expl. Pyrotech.* 3, 2003, 153-156
- [49] Svetlov B. S., Fogel'zang A. E., *Combustion of fast-burning explosives*. *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 5, No. 1, pp. 67–75, 1969
- [50] Borzykh M. N., Kondrikov B. N., Fogel'zang A. E., *Detonability of some salts of phenol and resorcinol nitro derivatives*. *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 12, No. 3, pp. 451–453, May–June, 1976., <http://www.springerlink.com/content/r865v94385jt28v3/>
- [51] *Energetic Materials 1. Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*. H. D. Fair, R. F. Walker (eds.),
- [52] Sałaciński T., Witkowski W., Maranda A., Florczak B., Cieślikowska M., *Możliwości modyfikacji złożonych stałych paliw raketowych*. I Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „NATCon 2007”, Gdynia 24-26.10.2007
- [53] Subramanian K., *Synthesis and characterization of poly(vinyl ferrocene) grafted hydroxyl-terminated poly(butadiene): A propellant binder with a built-in burn-rate catalyst*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 37, Issue 22, 4090 - 4099, <http://www3.interscience.wiley>.

- com/cgi-bin/abstract/66004826/ABSTRACT
- [54] Subramanian K., Sastri K. S., *Synthesis and characterization of iron carbonyl-modified hydroxyl-terminated polybutadiene: A catalyst-bound propellant binder for burn-rate augmentation*. Inc. J Appl Polym Sci 90: 2813-2823, 2003
- [55] Stephens W.D., Warren L.C., *High burn rate ammonium perchlorate propellant*. US Statutory Invention registration H717, 1989
- [56] 22 CFR Part 121 "Amendment to the International Traffic in Arms Regulations, United States Munitions List", PART 121 - THE UNITED STATES MUNITIONS LIST http://www.cwc.gov/Regulations/ITAR/part-121_html, DEPARTMENT OF STATE, Bureau of Export Administration, USA, 2003
- [57] Chen, J. K. Cheng, S. S. Chou, S. C., *DSC, TG and infrared spectroscopic studies of HTPB and butacene propellant polymers*. AIAA-1994-3176. ASME, SAE, and ASEE, Joint Propulsion Conference and Exhibit, 30th, Indianapolis, IN, June 27-29, 1994, http://pdf.aiaa.org/preview/1994/PV1994_3176.pdf
- [58] <http://www.machichemicals.com>
- [59] Menke K., *Ferrocenederivate*. patent EP 0 794 192 A1, 1997
- [60] Nielsen A.T., *Monofunctional diferrocenyl compounds*. patent USA 3,878,233, 1975
- [61] Corley R.C., Dewey F.M., *Use of 1,1'-bis(1-glycidioxyalkyl)ferrocenes in rocket propellants*. patent USA 3,874,957, 1975
- [62] Harrod Ch.E., Stephens W.D., *Solid propellant containing ferrocenyl phosphine derivatives*. patent USA 6,039,819, 2000
- [63] Beare N.A., Hartwig J.F., *Palladium-Catalyzed Arylation of Malonates and Cyanoesters Using Sterically Hindered Trialkyl- and Ferrocenyldialkylphosphine Ligands*. J. Org. Chem. 67, 2, 2002, 541 - 555
- [64] Froesch R.A., Shaw G.C., *Recovery of aluminum from composite propellants*. patent USA 4,229,182, 1980
- [65] Melvin W.S., Graham J. F., *Method to demilitarize extract, and recover ammonium perchlorate from composite propellants using liquid ammonia*. patent USA 4,854,982, 1988
- [66] Mitchell P.H., Melvin W.S., *Demilitarization of High Burn Rate Propellant containing Ferrocene and its Derivatives*. Statutory Invention Registration H305, 1987
- [67] Ismagilov Z. R. et al., *Environmentally Safe Process for Utilization of Large-scale Composite Solid Rocket Propellant Charges*. 34th Int. Ann. Conf. of ICT "Energetic Materials. Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics", Karlsruhe, Niemcy, 2003, 144-1 - 144-14
- [68] Melvin W.S., *Method to extract and recover nitramine oxidizers from solid propellants using liquid ammonia*. patent USA 5,284,995, 1994
- [69] Warner K.F., Cannizzo L. F., Hajik R.M., Johnston H. E., *Method for recovery of nitramines from aluminized energetic materials*. patent USA 6,416,601, 2002
- [70] *Opracowanie technologii otrzymywania wysokoenergetycznych układów heterogenicznych zawierających dodatki o zmniejszonej wrażliwości na bodźce zewnętrzne*. (B. Florczak, kierownik projektu) Sprawozdanie z projektu badawczego własnego nr 3 T09B 021 27, IPO, Warszawa 2007
- [71] Florczak B. et al. *Modernizacja paliw homo- i heterogenicznych*. Cz. 2. IPO, Warszawa, 2007
- [72] Gołofit T., *Synteza i właściwości składników do ekologicznych materiałów napędowych specjalnych*. Rozprawa doktorska. Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa 2007
- [73] Florczak B., Sałaciński T., *Influence of nitrocompounds on aluminized composite propellants*. 11th Int. Sem. „New Trends In Research of Energetic Materials”, Pardubice, Czechy 09 – 11.04.2008
- [74] Talbot M.L., Foster T. T., *Dicyclopentadienyl iron compounds*. USA 3673232, 1972
- [75] Reed J. W., *Analysis of the Accidental Explosion at PEPCON, Henderson, Nevada, on May 4, 1988*. Prop. Expl. Pyrotech. 2, p. 88, 1992.
- [76] *Material Safety Data Sheet for Ferrocene*, Date MSDS Prepared/Revised 24JAN94, Date of Technical Review 02DEC94, http://msds.ogden.disa.mil/msds/owa/web_msds.display?imsdsnr=181622
- [77] *MSDS for Catocene*, <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/CA/catocene.html>
- [78] Papliński A., Piotrowski T., Maranda A. et al., *Integralna ocena zagrożenia pożarowo-wybuchowego*

- i zagrożenia dla środowiska stwarzanego przez materiały wybuchowe według metodyki „TEMCLEV-EX”*. V Międzynarodowa Konferencja Uzbrojenia „Naukowe Aspekty Techniki Uzbrojenia” WAT, Waplewo 2004.
- [79] Piotrowski T., Buczkowski D., Sałaciński T., Frączak M., *Temclev-Ex. Adaptation of Temclev system to fire and explosion hazard assessment in manufacturing of explosives*. Proc. 7th Int. Sem. „New Trends in Research of Energetic Materials.” Pardubice, Czech Republic 2004
- [80] Piotrowski T., Sałaciński T., Frączak M., *Process hazard evaluation for explosives manufacturing using Temclev-Ex procedures.* 9th Int. Sem. „New Trends in Research of Energetic Materials.” Pardubice, Czech Republic 19-21.04.2006, Part I, pp. 268–278
- [81] Sałaciński T., Piotrowski T., Papliński A., *Safety assessment of composite propellants manufacturing processes according to TEMCLEV-Ex method.* 11th Int. Sem. “New Trends in Research of Energetic Materials”, Part II, str. 761 – 766, Pardubice, Czechy 09 – 11.04.2008
- [82] Sałaciński T., Piotrowski T., Maranda A., Witkowski W., *Unintended initiations data as a factor of improving safety in the explosives industry.* „Materiały wybuchowe. Badania – Zastosowania – Bezpieczeństwo. Tom I.” (A. Maranda, T. Sałaciński, I. Waszkiewicz, eds.), str. 63 – 69, IPO Warszawa 2006
- [83] En Sup Yoon, Won Kook Kim, *Current Status of Fire & Safety Management in Petrochemical/Chemical Combinat of Korea.* 3rd NRIFD Symposium - International Symposium on Safety in the Manufacture, Storage, Use, Transport and Disposal of Hazardous Materials. The National Research Institute of Fire and Disaster, pp. 67 – 80, 10-12.03.2004, Mitaka, Tokyo, Japan str 356
- [84] Sałaciński T., *Analiza wypadków w produkcji cywilnych materiałów wybuchowych – kluczowy element systemu oceny ryzyka?*” Polski Kongres Górniczy, sesja 01: Technika strzelnicza 2007, Kraków 19-21.09.2007