

## STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było opracowanie wydajnej metody otrzymywania nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn (CD), zapewniających zmniejszoną wrażliwość na bodźce mechaniczne, większą stabilność i powtarzalność oraz większą energię od dotychczas stosowanych materiałów napędowych i kompozycji materiałów wybuchowych. Nowe materiały wysokoenergetyczne na bazie CD otrzymane zostały z wykorzystaniem właściwości cyklodekstryn, czyli obecności licznych grup hydroksylowych w cząsteczce oraz ich zdolności do tworzenia kompleksów inkluzyjnych z wieloma materiałami, w tym z materiałami wysokoenergetycznymi.

Otrzymano kompleks inkluzyjny  $\gamma$ -cyklodekstryny ( $\gamma$ -CD) z 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanem (CL-20), w środowisku wodnym i wodno-acetonowym. Kompleks ten został scharakteryzowany za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego protonów ( $^1\text{H}$  NMR). Dowodem na jego powstanie były przesunięcia w liczbach falowych między nim a mieszaniną mechaniczną, będące skutkiem występowania oddziaływań pomiędzy  $\gamma$ -CD a CL-20 w powstałym kompleksie inkluzyjnym. Tak powstały kompleks  $\gamma$ -CD z CL-20 poddano reakcji nitrowania za pomocą 100% kwasu azotowego(V) ( $\text{HNO}_3$ ). Otrzymanie znitrowanego kompleksu potwierdzono za pomocą analiz FTIR,  $^1\text{H}$  NMR i termogravimetrii (TG). Na widmie FTIR otrzymanego produktu zaobserwowano pojawienie się silnych pasm charakterystycznych dla azotanów organicznych. Na widmie  $^1\text{H}$  NMR znitrowanego kompleksu  $\gamma$ -cyklodekstryny z CL-20 widoczne były piki pochodzące zarówno od  $\gamma$ -CDN jak i CL-20. Analiza otrzymanego widma wykazała, że estryfikacji uległo średnio 21,6 grup  $-\text{OH}$  w wyjściowej  $\gamma$ -CD a stopień znitrowania wynosił 0,9, co potwierdziła analiza elementarna. Analiza TG znitrowanego kompleksu  $\gamma$ -cyklodekstryny z CL-20 wykazała dwuetapowy rozkład w temperaturach 194 i 339 °C z sumarycznym bardzo wysokim efektem egzotermicznym wynoszącym 3230 J/g.

Kolejnym krokiem w niniejszej pracy było otrzymanie estrów azotanowych  $\gamma$ -cyklodekstryny ( $\gamma$ -CDN) o różnym stopniu podstawienia grup hydroksylowych  $-\text{OH}$  grupami azotanowymi  $-\text{ONO}_2$ . Opracowano optymalną metodę nitrowania  $\gamma$ -cyklodekstryny wykorzystując do tego celu różne mieszaniny nitrujące oraz zbadano podstawowe właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych  $\gamma$ -CDN. Przeprowadzone badania reakcji nitrowania  $\gamma$ -CD wykazały, że najlepszym środkiem nitrującym jest kwas azotowy(V).

Najwyższe wydajności odnotowano dla  $\gamma$ -CD nitrowanej 100%  $\text{HNO}_3$  w czasie 30 i 60 min, wynosiły one ok. 90-99%, z najwyższym stopniem znitrowania równym 1. Stopień znitrowania  $\gamma$ -CD i wydajność reakcji zależą od stężenia użytego  $\text{HNO}_3$ , czasu nitrowania oraz w mniejszym stopniu od temperatury. Powstanie znitrowanej  $\gamma$ -CD zostało potwierdzone za pomocą spektroskopii FTIR,  $^1\text{H}$  NMR oraz analizy elementarnej. Analizy właściwości  $\gamma$ -CDN posłużyły do wykazania, że gęstość i wrażliwość na bodźce mechaniczne (tarcie i uderzenie) zależą od stopnia podstawienia grup  $-\text{OH}$  grupami  $-\text{ONO}_2$  w  $\gamma$ -CDN.

Przeprowadzono reakcje polimeryzacji  $\gamma$ -cyklodekstryny za pomocą epichlorohydryny (ECH) i diizocyjanianu heksametylenu (HDI). Zbadano wpływ stosunku molowego ECH/ $\gamma$ -CD na czas prowadzenia polimeryzacji i właściwości otrzymanych produktów. Otrzymane polimery poddano reakcji nitrowania otrzymując ich nitrowe pochodne. Przeprowadzono także reakcje polimeryzacji kompleksu  $\gamma$ -CD/CL-20 za pomocą HDI, a następnie otrzymany polimer kompleksu poddano reakcji nitrowania 100 %  $\text{HNO}_3$ . Otrzymano znitrowany polimer kompleksu  $\gamma$ -CD z CL-20. Dla uzyskanych polimerów, ich nitrowych pochodnych oraz kompleksów przeprowadzono pomiar gęstości na piknometrze helowym oraz test wrażliwości na uderzenie. Spośród tych związków znitrowany polimer kompleksu  $\gamma$ -CD z CL-20 posiadał najwyższą gęstość wynoszącą  $1,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , a jego wrażliwość na uderzenie wynosiła 5J.

Otrzymano paliwa raketowe z dodatkiem  $\gamma$ -CDN,  $\gamma$ -CDN/CL-20, CL-20 i porównano z klasycznym paliwem heterogenicznym opartym na chloranie(VII) amonu i polibutadienie zakończonym grupami hydroksylowymi (HTPB). Wszystkie wytworzone paliwa paliły się wolno ( $3,2 \div 3,5 \text{ mm/s}$  przy 10 MPa). Spowodowane to było dużym ujemnym bilansem tlenowym tych paliw wynikającym z potrzeby zwiększenia udziału składników ciekłych w masie paliwa. Paliwa z dodatkami energetycznymi charakteryzowały się rozkładem w niższej temperaturze niż paliwo bez tych dodatków. Największą gęstością wśród otrzymanych paliw charakteryzowało się paliwo z dodatkiem CL-20. Ciepło spalania bazowego paliwa wynosiło około  $4618 \text{ J/g}$  i było porównywalne z paliwem, w których jako dodatku użyto CL-20. W paliwach z dodatkiem  $\gamma$ -CDN i  $\gamma$ -CDN/CL-20 wartości ciepła spalania były niższe i ich wartości mieściły się w zakresie  $3328\text{-}3878 \text{ J/g}$ . Powodem tego było zmniejszenie się ilości chloranu(VII) amonu o wysokim dodatnim bilansie tlenowym kosztem wprowadzonych dodatków o ujemnym bilansie tlenowym.

**Słowa kluczowe:**  $\gamma$ -cyklodekstryna, kompleks inkluzyjny  $\gamma$ -CD/CL-20, nitrowe pochodne cyklodekstryn, polimery cyklodekstrynowe, paliwa raketowe.