

## SINTEZA I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE EKSPLOZIVA HNIW (CL-20)

Dr Mirjana Anđelković-Lukić, dipl. inž.

### Rezime:

*Novo jedinjenje CL-20 je ciklični nitramin sa najvećom kristalnom gustinom (iznad  $2,0 \text{ g/cm}^3$ ) i najsnažniji nenuklearni eksploziv. Opisana je sinteza HNIW ili CL-20 u tri stepena. CL-20 ima najveću gustinu i brzinu detonacije među poznatim eksplozivima, kao i najveću energiju među energetske dodacima koji se koriste kao dodaci za eksplozive, barute i kompozitna raketna goriva. Prikazani su neki sastavi na bazi CL-20, energetskih polimera, aluminijuma i amonijumperhlorata, kao i gustine i brzine njihove detonacije.*

*Ključne reči: nitramini, HNIW, eksplozivi, sinteza, energetski polimeri.*

### SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE HNIW (CL-20) EXPLOSIVE

#### Summary:

*The new compound CL-20, a cyclic nitramine with the highest crystal density (over  $2.0 \text{ g/cm}^3$ ), is the most powerful non-nuclear explosive. The three-step synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW or CL-20) has been described. The CL-20 has the highest density and the highest detonation velocity among existing explosives as well as the highest energy among existing energetic ingredients for explosives, gun propellants and rocket propellants. Some explosive formulations based on the CL-20, energetic polymers, aluminium and ammoniumperchlorate are presented. Their densities and detonation velocities are also presented.*

*Key words: nitramines, HNIW, explosives, synthesis, energetic polymers.*

## Uvod

U proteklim decenijama u američkim, francuskim i nemačkim laboratorijama vojnih centara sintetisano je i ispitano više tipova novih energetskih jedinjenja, s težnjom da se dobije eksploziv boljih detonacionih karakteristika od RDX-a i HMX-a, koji već dugo suvereno zauzimaju prvo mesto

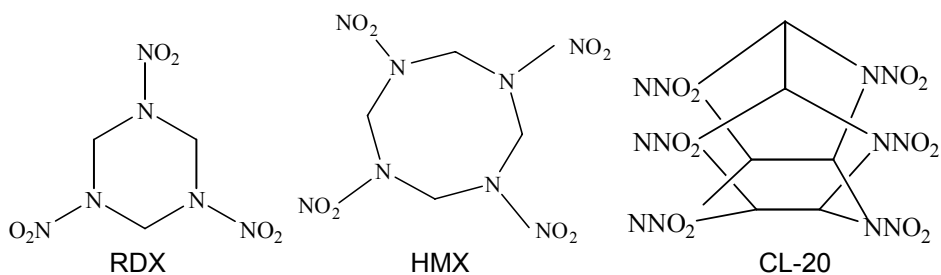
po hemijskim, termodinamičkim i detonacionim karakteristikama. Savremeni trend u proizvodnji eksploziva je u funkciji stalnog smanjenja eksplozivnog punjenja, što se postiže sintezom novih materijala povećane gustine i brzine detonacije, uz zadovoljavajući nivo osjetljivosti na mehaničke uticaje. To su nova jedinjenja u kojima je povećan broj eksplozofornih N-NO<sub>2</sub> grupa, karakterističnih za nitramine [1]. Spajanjem više radikala sa eksplozofornim energetskim molekulskim grupama ili sintezom nižih energetskih jedinjenja dobijaju se viši homolozi boljih energetskih karakteristika. Povećanjem broja metilnitraminskih grupa (CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>) u molekulu energetskog jedinjenja dobija se novo jedinjenje boljih detonacionih performansi od oktogena. Polazeći od ovog principa sintetisan je novi visokobrizantni eksploziv HNIW (CL-20) koji u svom molekulu sadrži šest metilnitraminskih grupa povezanih vircitan vezama u policiklično nitraminsko jedinjenje.

Nitramini predstavljaju grupu snažnih eksploziva, u kojoj se nalaze najpoznatiji i najčešće korišćeni monociklični nitramini: heksogen (RDX) i oktogen (HMX), a u novije vreme, od devedesetih godina prošlog veka, ovoj grupi se pridružio i novi član, policiklični nitramin, heksanitroheksaazaizovurcitan (2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizovurcitan), poznat kao HNIW i CL-20. Oznaku CL-20 dobio je po laboratoriji koja ga je prva sintetisala (China Lake u Kaliforniji, SAD). Ovaj eksploziv je 20% snažniji od HMX, te otuda oznaka 20 u nazivu. Primenuje se kao energetski aditiv u barutima i kompozitnim raketnim gorivima, ali i u eksplozivima. Gorive i detonacione karakteristike CL-20 mogu se poboljšati ukoliko se kristali dovedu do nanočestica uniformnih dimenzija, za šta se koristi ugljen-dioksid temperaturnog opsega 305,15 do 368,15 K i pritiska od 74 do 150 bara [2]. Heksanitroheksaazaizovurcitan, CL-20, danas važi za visokoenergetski eksploziv velike brzine detonacije i izuzetnih balističkih karakteristika. Koristi se kao osnovno punjenje u kumulativnoj municiji, ali pre toga mora da se desenzibilizuje (flegmatizuje). Kao flegmatizatori koriste se različiti termoplastični polimeri, među kojima i najlon (poliamid) [3, 4].

## Fizičko-hemijske karakteristike eksploziva HNIW (CL-20)

Bruto formula eksploziva CL-20 je C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>. Osnovna struktura CL-20 sastoji se od krute izovurcitan rešetke sa 6 nitrogrupa vezanih za 6 azotovih atoma. Egzo- i endo- prostorna orijentacija ovih nitro grupa u rešetki molekula definiše četiri različita polimorfa. U kristalnoj strukturi CL-20 registrovano je pet polimorfa (α, β, γ, ε i ζ). Ceta (ζ) je stabilan samo na visokim temperaturama i, kao takav, nije pogodan za primenu. Kristali su igličasti ili rombični, što zavisi od kristalne modifikacije. U upotrebi su samo beta i epsilon kristalne modifikacije. Epsilon modifikacija sadrži uvek male količine (oko

10%) beta modifikacije. Iz epsilon strukture ne mogu u potpunosti da se uklone metastabine alfa i gama modifikacije. Epsilon forma ima najveću kristalnu gustinu poznatu među organskim jedinjenjima,  $2,044 \text{ g/cm}^3$  [2], najveću termodinamičku stabilnost u uslovima okoline i superiorne energetske performanse. Kao nitramin, CL-20 se može porediti sa ostalim energetski sličnim jedinjenjima, kao što su ciklotetrametilentrinitramin (HMX) i ciklotrimetilentrinitramin (RDX), čije su strukturne formule predstavljene na sl. 1.



Slika 1 – Strukturne formule nitraminskih eksploziva

Vidi se da je stereo hemijska struktura CL-20 kompleksnija od strukture RDX i HMX, ali i da se sastoji od istovetnih strukturnih komponenti. U značajne razlike spada velika molekulska masa (438), broj N-NO<sub>2</sub> veza (6) i velika gustina ( $2,04 \text{ g/cm}^3$  za epsilon formu).

Monociklični eksplozivi RDX i HMX imaju manju osetljivost na mehaničke uticaje od CL-20, i to bi bila jedna od lošijih karakteristika CL-20 u odnosu na ostale nitramine. Epsilon i beta kristalne modifikacije CL-20 osetljivije su na udar i trenje od oktogena, a po osetljivosti se nalaze na nivou pentrita.

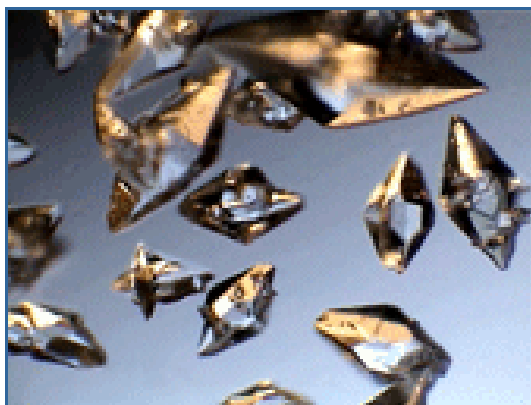
Fizičko-hemijske karakteristike CL-20 prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1

Karakteristike eksploziva HNIW [4,7]

|   |  |
|---|--|
| Molekulska masa C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (g/mol) | 438,2  |
| Bilans kiseonika (%)  | -11, računato na CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O (HMX: -21,6)               |
| Temperatura topljenja (°C)  | 230-260 (HMX: 282 uz razlaganje)   |
| Sadržaj azota (%)   | 38,3   |
| Entalpija stvaranja (kJ/kg) (kJ/mol)  | +954,6; +1781,26   |
| Kristalna gustina (g/cm <sup>3</sup> )  | 1,97 (alfa); 1,98 (beta); 1,92 (gama);<br>2,04 (epsilon); 1,91 (HMX)           |
| Osetljivost na mehanička dejstva (H50)  | Trenje: 17-21 cm/50% pri 2,5 kg<br>Udar: 50-90 cm/50%, teg od 2 kg (HMX 70 cm) |
| Brzina detonacije (m/s)   | 9380 (alfa, beta i gama); 9660 (epsilon); 9100 (HMX)                           |
| Pritisak detonacije (kbar)  | 428 (RDX 349; HMX 395)   |

Iz tabele se vidi da je brzina detonacije eksploziva CL-20 veća od brzine detonacije HMX, a pritisak detonacije za 33 kbara veći od onog za HMX i čak 79 kbara veći od pritiska detonacije RDX-a. CL-20 se koristi kao eksploziv, visoko energetski aditiv za druge eksplozive, barute i raketna goriva. HNIW (CL-20) prvi je sintetisao Arnold Nielsen 1987. godine u laboratorijama Naval Surface Weapons Center, China Lake, u Kaliforniji, a prvi put je javno publikovan 1990. godine [6]. Na sl. 2 prikazani su kristali stabilne epsilon kristalne forme eksploziva HNIW (CL-20).



Slika 2 – Kristali epsilon faze CL-20

Eksploziv CL-20 spada u skupe eksplozive zbog vrlo složene sinteze. Prvobitno je koštao 400 dolara po funti. Thiokol korporacija u Utahu, u SAD, modifikovala je originalni postupak sinteze i spustila cenu na 100 dolara po funti. U Evropi se proizvodi u SNPE u Francuskoj.

## Sinteza eksploziva HNIW (CL-20)

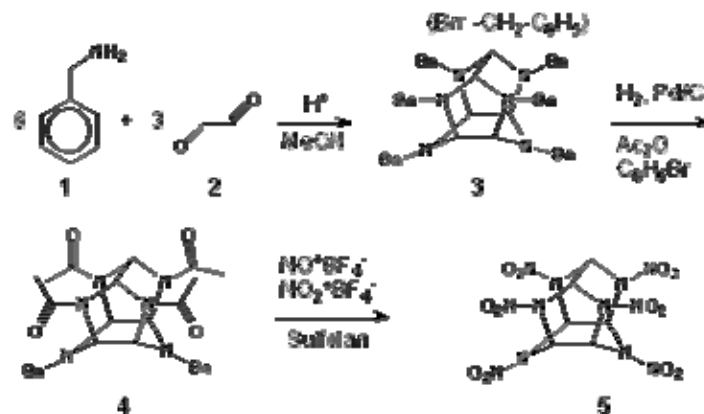
Sinteza eksploziva HNIW po originalnoj metodi A. Nielsena [5,8] odvija se u tri stepena: A, B i C.

**Stepen A:** reakcijom kondenzacije polaznih reaktanata – benzilamina i glioksala, uz zadate parametre reakcione sredine, nastaje jedinjenje heksabenzilheksaazaizovurcitan, HBIW.

**Stepen B:** redukcionim acetilovanjem jedinjenja HBIW kiselim reagensom, nastaje intermedijer heksabenzilheksaazaizovurcitan. Dodavanjem kiselog reagensa u nastali intermedijer nastaje jedinjenje dibenzil-tetraacetilheksaazaizovurcitan TAIW.

**Stepen C:** u vodenom rastvoru sulfolana odigrava se reakcija debenzilacije jedinjenja TAIW i nitracije do krajnjeg željenog proizvoda – heksanitroheksaazaizovurcitana HNIW (CL-20).

Šema reakcije dobijanja ovog eksploziva prikazana je na slici 3.



Slika 3 – Reakcija dobijanja HNIW (CL-20):  
1. dibenzilamin, 2. glioksal, 3. HBIW, 4. TAIW, 5. HNIW

Sinteza **prvog** intermedijera, jedinjenja HBIW, podrazumeva kondenzaciju benzilamina sa glioksalom (40% vodenog rastvora) u vodenom rastvoru acetonitrila ili metanola sa dodatom mravljom kiselinom kao katalizatorom. Osim benzilamina, koji sa glioksalom daje reakciju kondenzovanja, uspešno se mogu primeniti 4-metoksi-, 3,4-dimetoksi-, 4-metil-, 2-hloro- i 4-hloro-benzilamin.

Najbolji prinos (81%) dobija se kad se glioksal (1 mol-ekivalent), koji je prethodno lagano doziran u rastvor benzilamina (0,2 mol-ekvivalenta) dodaje u vodeni rastvor acetonitrila na temperaturi  $25^\circ C$ . Optimalno vreme adicije aldehida pri ovim uslovima je oko 1 čas. Kada je adicija glioksala iz rastvora završena, reakciona smeša se ostavlja na  $25^\circ C$  tokom 16-18 časova, kako bi se završilo formiranje produkta koji se brzo taloži iz reakcione smeše u dosta čistom obliku. Reakcija nastajanja heksabenzilheksaazaizovurcitana (HBIW) završava se, u stvari, za nešto kraće vreme. Produžavanjem vremena reakcije ostvaruje se veći prinos, a dobija se čistije jedinjenje. Talog HBIW odvaja se od reakcione smeše vakuum filtriranjem, ispira se hladnim acetonitrilom ili metanolom i suši na vazduhu. Prinos neprekristalisanog HBIW je 80 do 81%. Prekristalizacija sirovog jedinjenja vrši se vrućim acetonitrilom iz kojeg se dobijaju bezbojni kristali temperature topljenja od  $153$  do  $157^\circ C$ .

Organsko-kiseli katalizator, mravlja kiselina, može se zameniti sirćetnom kiselinom. Prinos se smanjuje ukoliko se ne primeni tačno 0,1 mol ekvivalenta mravlje kiseline u odnosu na 1 mol ekvivalent amina. Reakciono vreme ubrzava se zagrevanjem reakcione smeše, ali se prinos HBIW smanjuje. Povećanje temperature je nepoželjno, jer se nepovoljno odražava na reakciju. Kao rastvarači mogu da se koriste, pored metanola, etanol, propanol, ali količina acetonitrila uvek ostaje ista.

U **drugom** stepenu reakcije dobija se dibenziltetraacetilheksaazaizovurcitan, TAIW, čija je strukturna formula prikazana na sl. 3 (jedinjenje 4).

Ovo jedinjenje dobija se redukcijom acetilovanjem čistog HBIW u acetanhidridu uvođenjem vodonika, na paladijumu kao katalizatoru. Reakciona smeša se neprestano meša. Za maksimalan prinos reakcija zahteva neki kiseli inicijator. Kiseline kao  $H_2SO_4$ , HCl ili HBr (ali ne i HJ) mogu se direktno dodati u reakcionu smešu na početku reakcije, pre nego što otpočne hidrogenacija. Najbolji rezultati dobijaju se sa HBr. Najpovoljnije rešenje je unošenje HBr u obliku bromobenzena, acetilbromida, benzilbromida ili drugih bromovih jedinjenja koja tokom uvođenja vodonika daju HBr. On reaguje sa acetanhidridom i daje jedinjenje acetilbromid. Koncentracija HBr je kritična, maksimalni prinos se dobija kad je koncentracija HBr oko 1/8 mola po molu HBIW. Količina katalizatora hidrogenacije, vrsta katalizatora i koncentracija metalnog paladijuma na ugljenikovom nosaču, može biti različita. Povoljnije je koristiti paladijum na drvenom uglju nego sam metal kao katalizator. Katalizator daje najbolje rezultate kada je dobijen redukcijom paladijumhidroksida na ugljeniku (Pearlmanov katalizator), primenjen u količini 1/4 mase HBIW. Reakcija traje sve dok sav vodonik ne izreaguje (oko 6 sati), ali obično se ostavlja preko noći. Čvrst produkt TAIW dobijen je uz produženo reakciono vreme. Izdvajanje produkta iz reakcione smeše vrši se dovođenjem smeše na temperaturu  $25^{\circ}C$  i filtriranjem zajedno sa katalizatorom. Proizvod se iz taloga posle filtracije izdvaja ekstrakcijom vrućim hloroformom. Ukupan prinos čvrstog produkta je oko 60–65%. Jedinjenje se rekristališe iz acetonitrila ili hloroforma i dobijaju se sitni, bezbojni kristali temperature topljenja  $315\text{--}325^{\circ}C$ . Sirovi proizvod je zadovoljavajuće čistoće i može se koristiti za sledeći stepen sinteze bez daljeg prečišćavanja.

**Treći** finalni stepen sinteze jeste reakcija nitracije i dobijanje čvrstog, kristalnog eksploziva HNIW. Nitracija se sastoji od dva dela. Za reakciju se koristi suspenzija TAIW u sulfolanu  $(CH_2)_4SO_2$ , koji sadrži malu količinu vode. Prvi deo reakcije je debenzilacija TAIW pomoću nitrozotetrafluoroborata,  $(NOBF_4)$ , koji oksiduje benzil grupe. U drugom delu reakcije odvija se nitrovanje uz pomoć nitrotetrafluoroborata  $(NO_2BF_4)$ . Nitrovanje se u potpunosti završava na temperaturi  $60^{\circ}C$ , uz nastajanje amornog, sirovog HNIW. Dobijeni proizvod se filtrira i suši na vazduhu. Prinos sirovog proizvoda je 93–97% i veoma je čist. Sirovi HNIW obično sadrži sulfolan koji se razlaže u vrućoj vodi, tako da se HNIW jednostavnim potapanjem u vruću vodu oslobađa ovog jedinjenja. Kristalizacija HNIW se vrši rastvaranjem u etilacetatu. Rastvor se brzo prevodi kroz kratku kolonu silika-gela kako bi se odstranile nečistoće. Talozenje HNIW iz etilacetata vrši se dodavanjem hloroforma, čime se dobija kristalna beta modifikacija HNIW (92–96%), gustine  $1,98\text{ g/cm}^3$ . Veličina kristala može se regulisati mešanjem tokom kristalizacije.

HNIW (CL-20) je belo kristalno jedinjenje. Rastvorljiv je u acetonu, estrima i etrima, a nerastvoran u aromatičnim i halogenovanim rastvarači-

ma. Kompatibilan je sa mnogim jedinjenjima i aditivima, kao što su eksplozivi heksogen (RDX), oktogen ( HMX), pentrit ( PETN), amonijumperhlorat (AP), estri azotne kiselina, izocijanati i veliki broj organskih veziva koja se koriste kao flegmatizatori eksploziva ili kao veziva u raketnim gorivima.

## Flegmatizovani sastavi na bazi CL-20

Kristalni eksploziv CL-20 osetljiv je na udar i trenje (tabela 1). Zbog svoje velike osetljivosti ovaj eksploziv mora da se flegmatizuje, dodavanjem određenih supstanci koje mu smanjuju osetljivost na mehanička dejstva. To su, uglavnom, energetski termoplastični polimeri [9], BDNPA/F (bis-2-dinitropropilacetal-formal), CAB (butirolacetat celuloze), GAP (glicidilazid polimer), EVA (etilenvinilacetat), ESTAN (polimer na bazi poliuretana), FEFO (fluorodinitroetil formal) i FM-1 (smeša nitroformala) [10].

Flegmatizacija se vrši na uobičajeni način: rastvaranjem polimera u odgovarajućem rastvaraču, dodavanjem eksploziva u rastvor polimera i destilacijom rastvarača polimera uz izdvajanje granula flegmatizovanog eksploziva.

U tabeli 2 prikazani su neki sastavi na bazi eksploziva CL-20 i njihove brzine detonacije.

Tabela 2

Flegmatizovani sastavi na bazi eksploziva CL-20 [10,11]

| Oznaka eksploziva             | Eksploziv (% m/m) | Flegmatizator (% m/m)                        | Gustina (g/cm <sup>3</sup> ) | Brzina detonacije (m/s) |
|-------------------------------|-------------------|--|------------------------------|-------------------------|
| PBX-19                        | CL-20<br>95       | EVA-5  | 1,896                        | 9083                    |
| RX-39-AB                      | CL-20<br>95,8     | Estan-4,2                                    | 1,942                        | 9208                    |
| RX-49-AE                      | CL-20<br>78,67    | FEFO+FM-1<br>9,77 +9,77                      | 1,887                        | 8950<br>(izračunata)    |
| PAX -29                       | CL-20<br>92,00    | CAB - 3,2<br>BDNPA/F-4,8                     | 1,958                        | 9228                    |
| PAX-11<br>Aluminiziran        | CL-20<br>77       | CAB -3,2<br>BDNPA/F-4,8<br>Al -15            | 2,002                        | 8770                    |
| PAX-11 sa AP*<br>Aluminiziran | CL-20<br>39       | CAB -2,4<br>BDNPA/F -3,6<br>Al -25<br>AP- 30 | 2,047                        | 8110                    |

\*AP – amonijumperhlorat

Eksplzivnom sastavu PAX-29 dodaje se aluminijum u različitim sadržajima, ali i amonijumperhlorat, čime se brzina detonacije smanjuje, ali se ukupna energija po jedinici zapremine znatno povećava [11]. Ovi sastavi koriste se za eksplozivna punjenja u protivoklopnim projektilima.

Podaci iz literature potvrđuju da se za velika eksplozivna punjenja sve češće koristi amonijumperhlorat kao energetski dodatak. Tako se u poboljšanoj varijanti krstareće rakete Tomahawk Block III WDU-36, koja je prvi put korišćena u bombardovanju Republike Srpske 1995. godine, a kasnije u Iraku, nalazi eksploziv PBXN-107 [12] u kojem se, pored RDX-a (15,0%), metrioltrinitrata –(21,0%), i Al–(27%), nalazi i amonijumperhlorat –28,0%. Očigledno je da dodatak amonijumperhlorata i aluminijuma u tolikom sadržaju doprinosi povećanom energetskom efektu eksploziva, što se odražava na njegov učinak u eksploataciji.

## Zaključak

Razvoj novih visokoenergetskih eksploziva usmeren je ka dobijanju stabilnih energetski bogatih jedinjenja koja mogu da se koriste samostalno (kao eksplozivi) i kao energetski dodaci drugim eksplozivima. Takođe, mogu se koristiti kao aditivi za barute i kompozitna raketna goriva poboljšavajući njihova energetska svojstva.

Sinteza eksploziva HNIW je složen proces, koji se sastoji od tri reakciona stepena, a u kojem se koriste skupi reagensi. S unapređenjem hemijskog procesa i cena ovog energetski izuzetno snažnog eksploziva dostići će prihvatljiv nivo.

S obzirom na svoju povećanu osetljivost na mehanička dejstva, eksploziv CL-20 se flegmatizuje. Za to se koriste energetski polimeri, a za određene namene (povećanje energetskih performansi) dodaju se aluminijum i amonijumperhlorat, odvojeno ili zajedno.

## Literatura

- [1] Anđelković-Lukić, M., *Tendencije razvoja brizantnih eksploziva*, Vojnotehnički glasnik, 6/1998, str. 681–690.
- [2] *Explosives-nitramines*, 2007.
- [3] Ilyin, V. P. i dr., *Thermoplastic explosive composition on the base of hexanitroheksaazaisowurtsitan*, VIII Zababahunski naučni skup, Snežinsk, 5–9. septembar 2005.
- [4] US Patent 20040221934 Wagstaff, Douglas C. (Kidderminster, GB), 2004.
- [5] US Patent, 5693794, Nielsen A. Dec, 1997.
- [6] Nielsen, A. i dr., *Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydees with Amines 2. Formation of HNIW from Glioxxal and Benzylamines*, Journal of Organic Chemistry, vol.55, p1459–1466, 1990.