

## FIZIČKO-HEMIJSKE I DETONACIONE KARAKTERISTIKE NITRAMINSKIH EKSPLOZIVA – RDX, HMX I CL-20

UDC: 662.21 : 66.022.3

### Rezime:

*U radu su prikazane fizičko-hemijske i detonacione karakteristike nitraminskih brizantnih eksploziva, heksogena i oktogena, upoređene sa osobinama novog cikličnog nitraminskog eksploziva CL-20. Novi visokobrizantni eksploziv CL-20 postoji u četiri kristalne forme, stabilne na različitim temperaturama. Ima bolje detonacione karakteristike od heksogena i oktogena, veću gustinu i brzinu detonacije, ali mnogo veću osetljivost na udar i trenje, reda PETN. Zbog toga se ovaj eksploziv flegmatizuje sa polimerima etilenvinilacetatom (EVA) i estanom. Da bi se povećale energetske performanse eksploziva i smanjila osetljivost na mehanička dejstva eksplozivu CL-20 dodaju se visokoenergetski materijali, fluoronitro jedinjenja (FEFO).*

*Ključne reči: ciklični nitramini, policiklični nitramin, heksogen, oktogen, CL-20, tetril, flegmatizacija.*

## PHYSICO-CHEMICAL AND DETONATION PROPERTIES OF NITRAMINE EXPLOSIVES – RDX, HMX AND C2-20

### Summary:

*In this paper the physico-chemical and detonation properties of nitramine high explosives, hexogen and octogen, are presented and compared with a polycyclic nitramine high explosive CL-20. This new high explosive CL-20 exists in four crystalline forms, stable at different temperatures. CL-20 has better detonation properties than hexogen and octogen, higher density and detonation rate, but greater impact and friction sensitivity (of PETN class). So it is necessary to bond this explosive with polymers-ethylvinil acetat (EVA) and estane to reduce sensitivity to mechanical effects. CL-20 can be prepared by adding high energy materials-fluoro-nitro compounds (FEFO) as regulators of energy performances.*

*Key words: cyclic nitramines, polycyclic nitramine, hexogen, octogen, CL-20, explosive bonding.*

### Uvod

Većina eksplozivnih punjenja u bojnim sredstvima sadrži konvencionalne eksplozive: trotil, heksogen i oktogen, kao glavne energetske komponente, uz određene dodatke koji modifikuju njivo

energetsko dejstvo. Za primenu eksploziva u vojne svrhe postoje definisani zahtevi: sigurnost pri rukovanju, da (po mogućnosti), nisu higroskopni, hemijska postojanost, velika brzina detonacije, visok pritisak detonacije, dobra termička stabilnost, i visoka temperatura topljenja.

U vojnim laboratorijama razvijenih zemalja velika pažnja posvećuje se istraživanju novih eksplozivnih jedinjenja koja bi imala bolje karakteristike od heksogena i oktogena, do sada neprevaziđenih po svojim fizičko-hemijskim i eksplozivnim karakteristikama.

Poslednjih godina prošlog veka cikličnim nitraminima, heksogenu i oktogenu, pridružio se novi eksploziv, policiklični nitramin, heksanitroheksazaizovurcitan, HNIW ili CL-20.

U ovom radu su uporedo prikazane fizičke, hemijske i eksplozivne karakteristike heksogena, oktogena i eksploziva CL-20.

### Ciklični nitramini

Veoma snažni eksplozivi, ciklični nitramini heksogen i oktogen, nastali su u novije doba. Heksogen je počeo da se primenjuje u toku Drugog svetskog rata, a oktogen nešto kasnije, pedesetih godina prošlog veka. Oktogen je pronađen slučajno, kao „nečistoća“ u proizvodnji heksogena. Kada je „nečistoća“ ispitana, ispostavilo se da je to eksploziv sličan heksogenu. Određivanjem hemijske formule videlo se da je on viši homolog heksogena, čemu se pripisuju njegove izuzetne fizičko-hemijske i detonacione karakteristike.

Oba eksploziva spadaju u veoma snažne sekundarne eksplozive, a koriste se u konvencionalnom naoružanju svih armija sveta. Primenuju se ili u smeši sa trotilom ili se flegmatizuju. Ukoliko se flegmatizuju (postupak kojim se smanjuje osetljivost na mehaničke uticaje, čime se olakšava rukovanje), mogu biti u gra-

nulisanom obliku (praškasti) ili u vidu plastičnog ili elastičnog materijala, što zavisi od prerade i namene.

Heksogen i oktogen se sastoje od više metilnitraminskih grupa  $\text{CH}_2\text{NNO}_2$ : molekul heksogena sadrži tri  $[(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3]$ , oktogena četiri  $[(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4]$ , a novosintetisani nitraminski eksploziv CL-20 sadrži šest  $[(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_6]$ , grupa [1].

### Energija veze nitroeksploziva

Karakteristike eksploziva, kako fizičko-hemijske tako i eksplozivne zavise od hemijske strukture molekula [1].

Nitrojedinjenja, koja obuhvataju eksplozive tipa nitroaromata, nitramina i nitroestara, spadaju u sekundarne eksplozive. Oni se primenjuju čisti ili u smešama, kao punjenja raznih projektila, a njihove mase u takvim punjenjima mogu da budu i preko 500 kg.

Ponašanje sekundarnih nitroeksploziva od trenutka inicijacije do detonacije posledica je elektronske strukture molekula u nepobuđenom, osnovnom stanju, i načina raspodele apsorbovane energije u molekulu.

U osnovnom stanju molekul eksploziva karakterišu dve veličine, koje su u vezi sa osetljivošću: energija veze  $\text{R-NO}_2$  i disimetrija naboja koji on nosi.

Glavni fenomen, kada molekul prelazi iz osnovnog stanja u ekscitovano, jeste raspodela apsorbovane energije po molekulu. Ova energija može biti prenetna na jednu vezu  $\text{R-NO}_2$  ili raspoređena na kvaziuniformni način na sve veze u molekulu, pa je i osetljivost u prvom slučaju mnogo veća nego u drugom.

Kod nitroaromata karakteristična je jaka elektronska delokalizacija, tako da njihovi molekuli mogu da raspodele apsorbovanu energiju po celom prstenu. U ovom slučaju, veze C-NO<sub>2</sub> mogu se raskinuti jedino ekscitacijom kompletnog prstena. Zbog toga su ovi eksplozivni najmanje osetljivi na mehaničke uticaje (primer trotila).

Nitramini, suprotno prethodnom slučaju, prihvataju najveći deo energije ekscitacije na jednu N-NO<sub>2</sub> vezu. Molekul reaguje mnogo brže i njegova osetljivost je veća (primer heksogena i oktogena). Tetril (trinitro-2,4,6-fenilmetilnitramin) nitraminski eksploziv u svom molekulu sadrži nitroaromatski prsten, ali je energija koju apsorbuje N-NO<sub>2</sub> grupa dovoljno velika da dolazi do potpunog razlaganja molekula, uz eksploziju. Njegova osetljivost na udar je ista kao kod pentrita – 3Nm [2], i zbog svoje osetljivosti na inicijaciju koristi se kao sekundarno punjenje detonatorskih kapisli i za detonatorska punjenja u upaljačima.

Najosetljiviji među sekundarnim eksplozivima su nitroestri.

Molekul nitroestra je sposoban da celokupnu apsorbovanu energiju prenese na veze O-NO<sub>2</sub>, što ovu vezu čini veoma osetljivom. Otuda su nitroestri najosetljiviji među sekundarnim eksplozivima. Primer su nitroglicerini, tečni nitroestar, i kristalni pentrit.

### Osetljivost nitramina na mehaničke uticaje

Kod niza eksploziva – heksogena, oktogena i CL-20 osetljivost na mehaničke uticaje raste: Heksogen i oktogen ima-

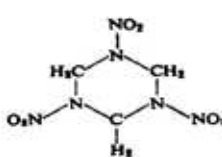
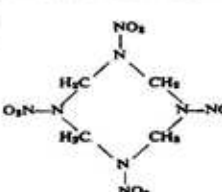
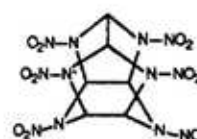
ju približno jednake osetljivosti na udar i trenje, a izrazito najosetljiviji među njima je CL-20 [3]. Osetljivost CL-20 je posledica prostorne strukture njegovog molekula. Pri ispitivanju osetljivosti na mehanička dejstva dolazi do lomljenja kristalne rešetke u molekulu, koji je sastavljen od šest prostorno povezanih metilnitraminskih grupa. Pri tome se oslobađa mnogo veća energija po molekulu nego kod heksogena koji ima samo tri metilnitraminske grupe u molekulu, ili oktogena, sa četiri metilnitraminske grupe. U tabeli 1 prikazane su vrednosti osetljivosti na mehaničke uticaje heksogena, oktogena i CL-20 [1].

Tabela 1

Osetljivost na mehanička dejstva

Eksploziv	Osetljivost na udar (Nm)	Osetljivost na trenje (N)	Energija aktivacije (kJ/kg)
Heksogen	7,5	120	197
Oktogen	7,4	120	221
CL-20	3,4	63	-

Prema podacima iz tabele 1 osetljivost na udar heksogena u odnosu na oktogen je nešto manja, dok su im osetljivosti na trenje jednake, ali je osetljivost na udar i trenje eksploziva CL-20 skoro dva puta veća. U tabeli 2 prikazane su strukturne i bruto formule heksogena, oktogena i CL-20, iz kojih se može sagledati razlog povećane osetljivosti na mehaničke uticaje novog nitraminskog eksploziva CL-20. Pored ovih, u tabeli 2 su prikazane i druge karakteristike, kao što su temperature topljenja, gustine i brzine detonacije.

Eksplziv	Struktura formula	Bruto formula	Temperatura topljenja (°C)	Gustina (g/cm <sup>3</sup> )	Brzina detonacije (m/s)
Heksogen RDX		$C_3H_6N_6O_6$ $(CH_2NNO_2)_3$	204	1,82	8520 za gustinu 1,71 g/cm <sup>3</sup>
Oktogen HMX		$C_4H_8N_8O_8$ $(CH_2NNO_2)_4$	280	1,91	9100 za gustinu 1,84 g/cm <sup>3</sup>
HNIW CL-20		$C_6H_6N_{12}O_{12}$ $(CHNNO_2)_6$	240	1,96 – 2,044	11 000 za gustinu 1,96 g/cm <sup>3</sup> izračunata

Iz tabele 2 vidi se da sa povećanjem broja metilnitraminskih grupa u molekulu eksploziva raste gustina eksploziva i brzina detonacije. Temperatura topljenja odstupa od ove tendencije, ali je veća od temperature topljenja heksogena, čiji molekul sadrži tri metilnitraminske grupe.

### Sinteza heksanitroheksazaizovurcitanata (CL-20)

Oktogen i heksogen se dobijaju po istom postupku, iz sledećih polaznih komponenti: heksametilentetramina (uro-

tropina), azotne kiseline, anhidrida sirćetne kiseline i amonijumnitrata, pri čemu promena odnosa među ovim komponentama, temperature i redosleda mešanja komponentata može pomeriti proces na stranu dobijanja heksogena ili oktogena. Stroži uslovi sinteze (povišena temperatura, veća količina anhidrida sirćetne kiseline) favorizuju nastajanje heksogena, a blaži oktogena.

Molekul eksploziva CL-20 sastoji se od dva molekula heksogena (tabela 2), prostorno povezana preko ugljenika, tako da predstavlja policiklično jedinjenje dobrog kiseoničnog balansa [3].

Eksplziv CL-20, je kristalno jedinjenje velike gustine, koja zavisi od polimorfne faze. Naime, CL-20, kao i oktogen, ima više kristalnih modifikacija. Poznate su četiri:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\epsilon$ . Od ove četiri forme, koriste se samo  $\epsilon$  i  $\beta$ , jer su stabilne na sobnoj temperaturi [4].

Osnovna struktura molekula CL-20 sastoji se od krute izovurcitan rešetke sa nitro-grupama vezanim za azotove atome [5].

Način sinteze ili početni uslovi za dobijanje CL-20 nisu prikazani u dostupnoj literaturi, ali se na osnovu dosadašnjih saznanja o sintezi nižih homologa cikličnih nitramina heksogena i oktogena, može pretpostaviti da su početni uslovi sinteze CL-20 slični kao kod heksogena i oktogena, i da se kao polazno jedinjenje koristi heksametilentetramin (urotropin), uz nitraciju azotnom kiselinom i anhidridom sirćetne kiseline.

Teoretski CL-20 se može dobiti direktnom nitracijom heksazatetraciklododekana prema reakciji prikazanoj na slici.

Posle sinteze CL-20 mora da se pre-kristališe, kako bi se dobile čestice određenog granulometrijskog sastava, i da bi se odstranile nestabilne kristalne frakcije i zadržale samo  $\beta$  i  $\epsilon$ .

U tabelama 3, 4 i 5 prikazane su rastvorljivosti heksogena [6], oktogena i CL-20, u pojedinim rastvaračima [7].

Tabela 3

Rastvorljivost heksogena g/100 g rastvarača

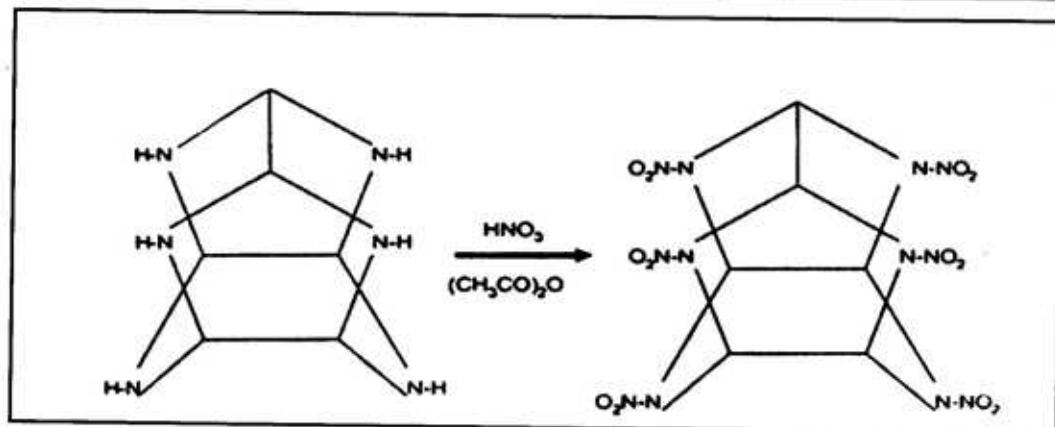
Rastvarač	20°C	40°C	60°C
Aceton	7,30	11,5	18,0
Etar	0,056	-	-
Etanol	0,105	0,24	579
Cikloheksanon	12,7	-	-
Metilacetat	2,9	4,1	-
Benzen	0,05	0,09	0,20

Prema rezultatima u tabelama 3 i 4 heksogen se bolje rastvara u acetonu od oktogena.

Tabela 4

Rastvorljivost oktogena g/100 g rastvarača

Rastvarač	20°C	40°C	60°C
Aceton	2,4	3,4	-
Acetanhidrid	-	1,29	1,94
Acetonitril	-	3,07	4,34
Cikloheksanon	-	5,91	7,17
Dimetilformamid	-	6,1	11,1
Dimetilsulfoksid	-	45,5	47,2





Rastvorljivost oktogena je najveća u dimetilsulfoksidu, ali pri precipitaciji nastaju helati, tako da se ovaj rastvarač koristi, uglavnom, za kvantitativna određivanja oktogena pri hemijskim analizama.

Tabela 5

Rastvorljivost CL-20 g/100 g rastvarača

Rastvarač	25°C
Aceton	94,6 – 109
Etanol	0,63 – 0,87
Etilacetat	45,0
FEFO	0,12 – 0,19
FM-1	1,35

Iz tabele 5 vidi se da je rastvorljivost CL-20 najveća u acetonu, i po tome se razlikuje od heksogena i oktogena, čije su rastvorljivosti u ovom rastvaraču mnogo manje. Prekristalizacija CL-20 vrši se iz acetona, posebno što favorizuje nastanak  $\beta$  i  $\epsilon$  kristalne modifikacije, koje su stabilne na sobnoj temperaturi.

### Flegmatizacija nitraminskih eksploziva

Flegmatizovani eksplozivi heksogen, oktogen i CL-20, primenjuju se, uglavnom, u kumulativnoj municiji različitih kalibara, kao presovana punjenja. Punjenja ove vrste municije moraju da zadovolje veoma stroge zahteve po pitanju geometrije gustine punjenja, kako bi se maksimalno iskoristila energija primenjenog eksploziva. Ovi kristalni eksplozivi osetljivi su na mehaničke uticaje, a posebno CL-20 (tabela 1), i moraju da se flegmatizuju. Heksogen i oktogen se flegmatizuju sintetskim voskovima i vo-

skovima na bazi mrkog uglja (montan voskovi) [6], ali mogu da se flegmatizuju i određenim polimerima [8], što zavisi od primene. Eksploziv CL-20 se flegmatizuje polimerima etilvinilacetatom (EVA) i estanom (polimer na bazi poliuretana). Takođe, flegmatizacija se vrši mešanjem eksploziva CL-20 sa tečnim eksplozivima: FEFO bis (2, 2, 2 - fluorodinitroetil) formal -  $[FC(NO_2)CH_2O]_2CH_2$  i FM-1 smeša nitroformala.

Tehnološki postupak flegmatizacije CL-20 polimerima EVA i estanom zasni-va se na destilaciji rastvarača pod smanjenim pritiskom, a sastoji se od sledećih faza:

- polimer EVA ili estan rastvore se u etilendihloridu,
- rastvor se dodaje u eksploziv koji se nalazi u posudi za destilaciju sa mešalicom,
- film polimera se nanosi na granule eksploziva destilacijom rastvarača pod smanjenim pritiskom, uz stalno mešanje i kontrolu temperature.

Proizvod flegmatizacije je granulisan eksploziv, smanjene osetljivosti na mehaničke uticaje, definisane prosečne granulacije i zapreminske mase, i pogodan za presovanje. Brzina detonacije nekog eksploziva zavisi od gustine eksplozivnog punjenja, tako da flegmatizovani, granulirani eksplozivi moraju da obezbede veliku gustinu otpreska. Gustina presovanja zavisi od osobina i vrste (vosak ili polimer) flegmatizatora.

U tabeli 6 prikazane su brzine detonacije u funkciji gustina, za pojedine flegmatizovane sastave heksogena, oktogena i CL-20 [6].

Flegmatizovani sastavi na bazi eksploziva heksogena, oktogena u CL-20

Oznaka eksploziva	Eksploziv (% m/m)	Flegmatizator (% m/m)	Gustina (g/cm <sup>3</sup> )	Brzina detonacije (m/s)
FH-5	Heksogen 95	Montan vosak, 5	1,67	8244
FH-5PE	Heksogen 95	Polietilenski vosak, 5	1,67	8120
FO-5	Oktogen 95	Montan vosak 5	1,76	8639
FO-3PE	Oktogen 97	Polietilenski vosak, 3	1,80	8600
FO-5PE	Oktogen 97	Polietilenski vosak, 5	1,75	8500
RX-39-AB	CL-20 95,8	Estan 4,2	1,942	9208
PBX-19	CL-20 95	EVA 5	1,896	9083
RX-49-AE	CL-20 78,67	FEFO+FM-1 9,77+9,77	1,887	8950

Iz rezultata u tabeli 6 vidi se da su flegmatizovani sastavi na bazi heksogena, oktogena i CL-20 u funkciji karakteristika prolaznog, kristalnog eksploziva i gustine uzorka za određivanje brzine detonacije.

## Zaključak

Tendencije razvoja novih brizantnih eksploziva usmerene su ka dobijanju stabilnih energetski bogatih jedinjenja, koja će po svojim karakteristikama prevazići heksogen i posebno oktogen.

Novi eksplozivi mogu da se dobiju kondenzacijom molekula poznatih jedinjenja eksploziva ili hemijskih grupa radikala. Na taj način dobijen je policiklični kristalni nitraminski eksploziv C-20, dobrih fizičko-hemijskih i detonacionih karakteristika. Ovo jedinjenje sastavljeno je od šest metilnitraminskih grupa (heksogen ih ima tri, a oktogen četiri), a njegove performanse su u skladu sa brojem ovih grupa.

Eksploziv CL-20 kao i oktogen, ima četiri kristalne modifikacije, od kojih su samo dve  $\beta$  i  $\epsilon$ , (kod oktogena jedna beta modifikacija), stabilne na sobnoj temperaturi i jedino se one primenjuju kao eksplozivi.

Posle sinteze, eksploziv CL-20, kao i oktogen, mora da se prekrystalise u acetonu, kako bi se odstranile nestabilne kristalne modifikacije. CL-20 je mnogo rastvorljiviji u acetonu od oktogena.

Kristalna gustina ovog eksploziva veća je nego što je to kod heksogena i oktogena, pa mu je i brzina detonacije veća.

Osetljivost na mehaničke uticaje CL-20 mnogo je veća nego heksogena i oktogena, i bliska je pentritu. Zbog toga je neophodno da se izvrši flegmatizacija polimerima EVA i estanom. Osim ovim polimerima, CL-20 se flegmatizuje i fluorovanim nitroformalima, koji mu regulišu energetske karakteristike stvarajući veoma otrovne produkte detonacije.

*Literatura:*

- [1] Anđelković – Lukić, M.: Tendencije razvoja brizantnih eksploziva, Vojnotehnički glasnik, vol. XLVI, br. 6, 1998, str. 681–690.
- [2] Hristovski, M.: Eksplozivne materije, rečnik, NIU Voj-ska, Beograd, 1994.
- [3] Anđelković – Lukić, M.: Novi visokobrizantni eksplo-ziv policiklični heksanitroheksazaizovurcitan, (HNIW, CL-20), Naučno-tehnički pregled, vol. L, br. 6, 2000, str. 60 – 64.
- [4] Foltz, M. F. i dr.: The Thermal Stability of the Heksa-nitroheksazaizowurzitane, Part I, Propellants, Explosi-ves, Pyrotechnics, 1994, no. 19, pp. 19–25.
- [5] Simpson, R. L. i dr.: CL-20 Performances Exceeds of HMX and its Sensitivity is moderate. Propellants, Ex-plosives, Pyrotechnics, 1997, no. 22, pp. 249–255.
- [6] Anđelković – Lukić, M.: Granulisani brizantni eksplo-zivi, Kumulativna naučno-tehnička informacija, Vojno-tehnički institut, Beograd, 2000.
- [7] Holtz, E. V. i dr.: The Solubility of CL-20 in Selected Materials, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, no. 19, pp. 206–212.
- [8] Anđelković – Lukić, M.: Ispitivanje karakteristika fleg-matizovanog eksploziva u zavisnosti od primenjenih flegmatizatora, Vojnotehnički institut, Beograd, 1987.