

UDK: 662.21:662.234.8(047)=861
COSATI: 19-01

Uporedne karakteristike visokoenergetskog eksploziva keto-RDX i nitraminskih eksploziva heksogena i oktogena

Dr Mirjana Anđelković-Lukić, dipl.inž.¹⁾

Predstavljen je novi eksploziv keto-RDX, sintetisan iz polaznih sirovina koje su relativno jeftine, a nosilac nitro grupe je nitrourea. Eksplozivi na bazi nitrouree, bilo ciklične bilo linearne, iskazuju velika energetska svojstva. Međutim, u odnosu na poznate nitraminske eksplozive, heksogen i oktogen, ovo jedinjenje, keto-RDX, nema sve poželjne karakteristike za eksploziv koji može da se šire eksploatiše. Njegova osetljivost na mehanička dejstva je velika, što dovodi u pitanje njegovu primenu kao brzantnog eksploziva.

Ključne reči: visokobrizantni eksplozivi, keto-RDX, RDX, HMX, PETN, flegmatizacija, brzina detonacije, osetljivost.

Uvod

SINTEZA novih energetskih jedinjenja [1,2] je predmet stalnog istraživanja u poznatim svetskim istraživačkim laboratorijama. Cilj istraživanja je da se dobije jeftino jedinjenje koje će po energetskim, odnosno eksplozivnim karakteristikama biti blisko do sada neprevaziđenim heksogenu i oktogenu [2], a po osetljivosti na mehanička dejstva slično trotilu.

Težnja da se dobije jedinjenje koje će po karakteristikama prevazići heksogen i oktogen, nije se ostvarila u potpunosti: dobijeno je jedinjenje koje po eksplozivnim karakteristikama prevazilazi i heksogen (RDX) i oktogen (HMX), kao što je eksploziv CL-20 [3], ali koje je po osetljivosti na mehanička dejstva na nivou pentrita (PETN). Sintaza ovog jedinjenja, prekrizalizacija i dovođenje na određeni granulometrijski sastav, mnogo je skuplje od heksogena i oktogena.

Istraživanja sinteze novih energetskih jedinjenja išla su u više pravaca: dobijanje viših homologa postojećih eksploziva, kao na primer HNS, koji se sastoji iz dva molekula TNT-a povezanih preko metil grupe [2], ili uz odgovarajuće načine sinteze, korišćenjem jeftinih polaznih reaktanata od kojih je najčešće primenjivana nitrovana urea (karbamid). Jedinjenja nastala sintezom iz nitrouree su energetski veoma bogata (primer je bis-trinitroetiluree, BTNEU) [4].

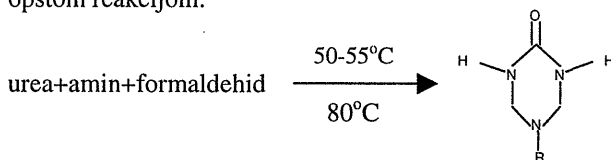
Istraživanja su posebno usmerena ka dobijanju nitro jedinjenja iz polaznih cikličnih ili acikličnih nitrourea [5]. Jedno od takvih energetskih jedinjenja je i keto-RDX, 2-okso-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacikloheksan, (1,3,5-trinitrotriazon, K-6) [1].

U radu su prikazani principi sinteze keto-RDX-a, neke njegove fizičko-hemijske i detonacione karakteristike u poređenju s kristalnim i flegmatizovanim RDX-om i HMX-om [6,7].

Sinteza keto-RDX-a

Sinteza keto-RDX-a obuhvata proizvodnju i nitraciju dva intermedijera: 2-okso-5-tercbutil-1,3,5-triazacikloheksana (5-terc-butiltriazon, TBT) i triazona [1,5].

Reakcija sinteze ovih intermedijera može da se predstavi opštom reakcijom:



R može da bude: *tercbutil grupa* i to je onda jedinjenje TBT (5-terc-butiltriazon) ili *vodonik*, i onda je to jedinjenje triazon.

TBT se dobija reakcijom tercijarnog butilamina, formaldehida i uree na temperaturi od 50°C do 55°C u toku 12 sati koliko traje reakcija. Dobija se beli voluminozni talog, koji se ispira acetonom. Prekrizalizacija se vrši etanolom a dobijeni proizvod je TBT, kristalna supstanca belih igličastih kristala (temperatura topljenja 210°C) [1].

Sinteza triazona (R = H) odvija se tako što se primarni amin dodaje u vodeni rastvor formaldehida i uree na temperaturi od 80°C, a trajanje reakcije je tri sata. Dobijeni proizvod je beli kristalni talog - triazon.

Oba jedinjenja mogu da se nitruju nitrolitičkim reakcijama za koje se koristi smeša anhidrida sircetne kiseline (Ac₂O) i azotne kiseline različitih koncentracija.

Za reakciju nitrolize može da se koristi i smeša trifluoroacetanhidrida (TFAA), azotpentoksida, N₂O₅ i 100% azotne kiseline.

Od navedena dva intermedijera, koja mogu da se nitrolizuju i da se dobije keto-RDX, odabran je TBT, kao jedinjenje koje se lako nitruje.

¹⁾ Tehnički opitni centar, 11000 Beograd, Vojvode Stepe 445

Iz tabele se vidi da se keto-RDX po brzini detonacije nalazi između RDX i HMX. Kristalna gustina ($1,932 \text{ g/cm}^3$) mu je nešto manja od kristalne gustine HMX-a ($1,96 \text{ g/cm}^3$), a veća od RDX-a ($1,82 \text{ g/cm}^3$) [8]. Energetski sadržaj keto-RDX-a je, prema literaturi [1], 4% veći od heksogena.

Flegmatizacija keto-RDX-a

Prema rezultatima osetljivosti na mehanička dejstva, (tabela 3), keto-RDX spada u veoma osetljive brizantne eksplozive. Zbog toga je neophodna njegova flegmatizacija. Očigledna je bila namera autora ovog eksploziva [1] da karakteristike flegmatizovanog proizvoda RX-41-AB uporede s karakteristikama flegmatizovanog oktogena LX-10 (HMX/viton A, 95/5) [11,12].

Viton A je fluorni derivat, tačnije kopolimer vinilidin-fluorid/heksafluoropropilen 60/40 % [12].

Flegmatizacija keto-RDX-a vitonom A u sastavu 95/5 vrši se tako što se kristalni keto-RDX dodaje u malim porcijama u bezvodni acetonski rastvor vitona A u vertikalni mikser [1]. Flegmatizacija (prekrivanje granula keto-RDX-a slojem vitona A) se vrši destilacijom acetona na temperaturi 60°C , pod smanjenim pritiskom (vakuumom). Kraj flegmatizacije se određuje empirijski, po prestanku mirisa sistema na acetone, kako je prikazano u literaturi [1]. Flegmatizovani granulirani proizvod se suši na 60°C .

Opisani način flegmatizacije je riskantan. Bezvodni acetone je veoma zapaljiv i usled mešanja može da dođe do paljenja reakcione smeše u vertikalnom mikseru a samim tim i do eksplozije smeše. Stoga ove literaturne podatke treba primiti s rezervom. Postupak flegmatizacije destilacijom rastvarača flegmatizatora iz sistema je primenjen za flegmatizovanje heksogena i oktogena polistirenom i polikarbonatom [13,14], tako da postoje teorijska i eksperimentalna znanja iz ove oblasti.

Keto-RDX flegmatizovan vitonom A (95/5) je označen kao eksploziv RX-41-AB. Proizvod predstavlja granulirani eksploziv koji se presuje na temperaturi 80°C uz vakuumiranje (vakuum $< 0,1 \text{ mm}$ živinog stuba) [1] unutrašnjosti alata pri presovanju. Oznaka RX u nazivu eksploziva ukazuje da je on još uvek u fazi ispitivanja i razvoja [4]. Viton A se primenjuje kao flegmatizator oktogena, pa je u cilju poređenja korišćen i za keto-RDX. Vrednosti brzina detonacije i osetljivosti na trenje ovih sastava su prikazane u tabeli 5. U tabeli su prikazani i neki drugi sastavi na bazi heksogena i oktogena, flegmatizovani termoplastičnim polimerima, polistirenom, polikarbonatom i poliamidom [13,14,15].

Tabela 5. Uputne karakteristike flegmatizovanog keto-RDX-a, RDX-a i HMX-a

Naziv eksploziva	Eksploziv (%)	Flegmatizator (%)	Osetljivost na trenje (N)	Gustina (g/cm^3)	Brzina detonacije (m/s)	Literatura
RX-41-AB	keto-RDX 95	viton A 5	41,2	1,853	8814	[1]
FH-PA	RDX 95	poliamid 5	176,68	1,61 1,65 1,71	8140 8260 8460	[14,15,16]
FH-5 PS	RDX 95	polistiren 5	164,8	1,50 1,55 1,60	7530 7756 7899	[13,15,16]
LX-10	HMX 95	viton A 5	-	1,860	8820	[11,12],
FO-5PC	HMX 95	polikarbonat 5	165	1,70	8400	[13,16]

Razmatrajući rezultate iz tabele 5, vidi se da eksploziv RX-41-AB i pored manje gustine punjenja ima brzinu detonacije na nivou eksploziva LX-10. U poređenju sa flegmatizovanim sastavima RDX-a (flegmatizatori termostabilni polimeri poliamid, polistiren i polikarbonat), manje su gustine punjenja, pa su i brzine detonacije u skladu s tim parametrom. Međutim, ukoliko bi se presovanje vršilo na povišenim temperaturama i uz vakuumiranje, kako je rađeno sa keto-RDX-om, ne bi se pokazale neke bitne razlike u brzini detonacije.

Veliki nedostatak keto-RDX-a je njegova izrazito velika osetljivost na mehaničke uticaje, što ni postupak flegmatizacije vitonom A (sa sadržajem flegmatizatora od 5%), nije uspeo da smanji.

Presovanje ovog, ali i svakog drugog eksploziva, čija je osetljivost na mehanička dejstva velika i pored flegmatizovanosti, predstavlja izuzetno opasnu operaciju. Prilikom presovanja, odnosno sabijanja praha u alatu u željenu formu, dolaze do izražaja aksijalne i radijalne sile u samom alatu i na dodirnim površinama alata i otpreska. Sile trenja, koje su u toku presovanja dominantne, ne samo među kristalima unutar materijala za presovanje već i na dodirnim površinama otpreska i alata nisu zanemarljive [17]. Usled lomljenja kristala tokom presovanja može da dođe do stvaranja vrućih tačaka i oslobađanja dovoljne količine toplote za početak eksplozije.

Kako se vidi iz tabele 5, flegmatizovani sastav RX-41-AB ima istu osetljivost na trenje kao kristalni keto-RDX, dok je uspešnost flegmatizacije kod ostalih sastava (izuzev za LX-10 za koji nema literaturnih podataka) bolja, što potvrđuje smanjena osetljivost na trenje.

Imajući ove rezultate u vidu, eksploziv keto-RDX-a bi trebalo da se flegmatizuje s većim masenim sadržajem flegmatizatora koji može značajno da smanji osetljivost na udar i trenje, a čije će fizičke karakteristike da omoguće lakše i bezbednije presovanje.

Viton A, kao flegmatizator keto-RDX-a, nije obezbedio smanjenje osetljivosti na udar i trenje flegmatizovanog eksploziva, tako da su rezultati koji su prikazani u literaturi [1] ostvareni uz povećani rizik pri presovanju ovog eksploziva. Osetljivost na udar eksploziva RX-41-AB je 2,9 Nm, a osetljivost na trenje 41,2 N (tabela 3), što je po osetljivosti na prelazu sekundarnih i inicijalnih eksploziva [18].

U poređenju s neflegmatizovanim, kristalnim RDX-om, keto-RDX je i pored flegmatizovanosti, i dalje mnogo osetljiviji od njega. To ukazuje na činjenicu da odabran flegmatizator, viton A, bez obzira na svoje dobre fizičko-hemijske karakteristike [12], nije odgovarajući flegmatizator za eksploziv keto-RDX. Ovom eksplozivu bi najviše odgovarao flegmatizator na bazi sintetskih, emulgujućih voskova, kao što su polietilenski voskovi, s masenim sadržajem flegmatizatora od 10% do 20% [19,20], što ne bi bitno uticalo na detonacione karakteristike osnovnog eksploziva, keto-RDX-a. Polietilenski voskovi kao flegmatizatori značajno smanjuju osetljivost na mehanička dejstva i najčešće se koriste kao flegmatizatori RDX-a i HMX-a [21].

Zaključak

Eksploziv keto-RDX spada u nove eksplozive, sintetisane devedesetih godina prošlog veka radi dobijanja jeftinih, a brizantnih eksploziva, koji bi mogli da zamene skupe eksplozive, pre svega heksogen i oktogen, u eksplozivnim sastavima koji se masovno koriste.

Može se smatrati da su sintezom keto-RDX-a ispunjeni neki od unapred postavljenih ciljeva autora sinteze ovog

eksploziva: da se dobije jeftin eksploziv, da ima bolje energetske osobine od heksogena i oktogena, da može da se flegmatizuje, i da može da se primenjuje presovanjem.

Nedostatak ovog brizantnog (sekundarnog) eksploziva predstavlja njegova velika osetljivost na mehaničke uticaje. Ovaj nedostatak može da se otkloni uspešnom flegmatizacijom, ali ne prikazanim flegmatizatorom, vitonom A, ili bar ne u tom masenom sadržaju. Dobijeni eksploziv keto-RDX ima veću kristalnu gustinu od RDX-a i HMX-a.

Na osnovu prikazanih karakteristika eksploziva keto-RDX: jednostavnost sinteze, mala cena sirovina i gotovog proizvoda, zadovoljavajuće detonacione karakteristike (velika brzina detonacije), mogućnost flegmatizacije, može se zaključiti da će se ovaj eksploziv, ukoliko se efikasije smanji njegova velika osetljivost na mehaničke uticaje, u skorijoj budućnosti masovno primenjivati.

Osobljna mana i potencijalna opasnost je njegova velika osetljivost na udar i trenje, što ga čini veoma nebezbednim pri rukovanju i skladištenju. Međutim, s obzirom na to da nije rastvorljiv u vodi, rizik od akcidenta može da se smanji tako što bi se čuvao mokar, a to znači s velikim sadržajem vlage (preko 20 %).

Literatura

- [1] MITCHEL, A.R. i dr. Nitroureas 1. Synthesis, Scale-up and Characterization of K-6. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, vol.19, pp.232-239.
- [2] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. Tendencije razvoja brizantnih eksploziva. *Vojnotehnički glasnik*, 1998, vol.XLVI, no.6, pp.681-690.
- [3] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. Novi visokobrizantni ksploziv policiklični heksanitroheksazaizovurcitan, (HNIW, CL-20). *Naučnotehnički pregled*, 2000, vol.L, no.6, pp.60-64.
- [4] HRISTOVSKI, M. *Eksplozivne materije*. Rečnik, Novinsko-izdavačka ustanova „Vojska“, Beograd 1994.
- [5] ZHANG, Y., DONG, W., SHI, J., LI, W. Relationships between Electron Structures of N-Methylolamines and their Reactivity in the Mannich Reactin. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, vol.19, pp.103-106.
- [6] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. *Upredne karakteristike cikličnih i policikličnih nitraminskih eksploziva*. 21. simpozijum o eksplozivnim materijalima, JKEM, 21-23. novembra 2001. godine, Tara, pp.395-404.
- [7] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. Uticaj flegmatizatora na brzinu detonacije oktogena, *Vojnotehnički glasnik*, 1999, vol.XLVII, no.6, pp.54-61.
- [8] MEYER, R. *Explosives*. Verlag Chemie, Weinheine, New York 1977.
- [9] CALZIA, J. *Les substances explosives et leurs nuisances*. Dunod, Paris 1963.
- [10] ORLOVA, E.YU. *Himiya i tehnologiya brizantnyh vzrivchat'ih veshchestv*, Leningrad, "Himiya", 1981.
- [11] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. Eksplozivi na bazi oktogena i polimernih materijala (flegmatizatora). *Vojnotehnički glasnik*, vol.XLIX, no.4-5, 2001, pp.478-483.
- [12] DOBRATZ, B.M. *LLNL Explosives handbook*. UCRL 5297, Livermore, 1981.
- [13] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. *Flegmatizacija heksogena i oktogena polistirenomi polikarbonatom*. Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1983.
- [14] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. *Istraživanje novih flegmatizatora oktogena*. Int. dok., Vojnotehnički institut, Beograd 1983.
- [15] LUKIĆ, M. *Flegmatizacija heksogena i oktogena sa poliamidom*. Int. dok., Vojnotehnički institut, Beograd, 1975.
- [16] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. *Granulisani brizantni eksplozivi*. Int. dok. Vojnotehnički institut, Beograd 2000.
- [17] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. Promena gustine presovanog punjenja flegmatizovanog oktogena u funkciji fizičkih osobina kristalnog oktogena. *Naučnotehnički pregled*, 1995, vol.XLV, no.6-7, pp.3-5.
- [18] MAKSIMOVIĆ, P. *Eksplozivne materije*. Vojnoizdavački zavod, Beograd, 1985.
- [19] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. *Istraživanje flegmatizacije oktogena polietilenskim voskovima*. Int. dok., Vojnotehnički institut, Beograd 1984.
- [20] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. *Emulzioni postupak flegmatizacije oktogena polietilenskim voskom*. Int. dok., Vojnotehnički institut, Beograd 1985.
- [21] ANĐELKOVIĆ-LUKIĆ, M. *Prilog proučavanju fizičkih, hemijskih i eksplozivnih karakteristika flegmatizovanog oktogena*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 1994.

Rad primljen: 27.8.2002.god.

Comparing properties of high energy explosives keto-RDX and nitroamin explosives hexogen and octogen

This paper presents a new keto-RDX explosive synthetise from relatively cheap raw materials, with nitrourea as base of the nitro group. Explosives, both cyclic and linear, based on nitrourea, manifest abundant energetic properties. However, compared to the known nitroamins explosives, hexogen and octogen, the keto-RDX compound is lacking some of widely exploited explosives' desired properties. Its sensitiveness to mechanic stimulation is great. Which limits its application as a high energy explosive.

Key words: high energy explosives, keto-RDX, RDX, HMX, PETN, phlegmatization, detonation velocity, sensitiveness.

Caractéristiques du kéto RDX, un explosif à haute performance, par comparaison avec les explosifs nitramines – hexogène et octogène

On décrit la synthèse d'un explosif nouveau, kéto RDX, avec les matières à bas prix. Le porteur du nitro-groupe est la nitro-urée. Les explosifs à base de nitro-urée, soit cyclique soit linéaire, montrent les performances hautement explosives. Toutefois, par rapport aux explosifs nitramines connus, le kéto RDX ne montre pas toutes les caractéristiques nécessaires pour un explosif en vaste exploitation. Sa sensibilité au choc et au frottement est plus grande que celle de l'hexogène et l'octogène, ce qui met en question son application comme un explosif brisant.

Mots-clés: explosifs brisants, kéto RDX, RDX, HMX, PETN, flegmatisation, vitesse de détonation, sensibilité.