

тервале 0,2...0,025 % (время реакции олигомеризации МК– 60 минут).

Строение полученных лактидов подтверждалась методом инфракрасной спектроскопии. В лактиде присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1788~1720 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям карбонильной группы С=О. Колебания группы С-О-С появляются в области 1200~1040 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения в областях 2900~2844 принадлежат группе С-СН<sub>3</sub>. Эти данные указывают на структуру лактида.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс получения лактида из олигомера МК в присутствии катализатора п-толуолсульфонокислоты.

Выявлено, что время получения олигомера МК в присутствии данного катализатора сокращается в 4 раза.

Установлено, что наибольший выход лактида-сырца при концентрациях катализатора 0,2...0,05%. Кроме того, получается более чистый лактид.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naira L. S., Laurensin C. T. Biodegradable poly-

mers as biomaterials // Progress in Polymer Science. 2007. 32. P.762 – 798.

2. Rezwan K., Chem Q. Z., Blaker J. J., Boccaccini A. R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // Biomaterials. 2006. 27. P. 3413 – 3431.

3. Mohammadi-Rovshandeh J., Sarbolouki N. Synthesis and In Vitro Hydrolytic Degradation of Polyglycolide and Its L-Lactide Copolymer // J. Iranian Polymer. 2001. Vol. 10. 1. P. 53 – 58.

4. Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, М.К. Заманова, В.Т. Новиков Перекристаллизация лактида // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, - Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С. 276-277.

5. А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова Выбор условий для почения олигомеров молочной кислоты // Сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», - Томск: Изд-во ТПУ, 2014.- С. 537-539.

6. А.А. Шкарин, А.В. Яркова, В.Т. Новиков Влияние катализаторов на выход лактида // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С.310–312.

## СОКРИСТАЛЛИЗАТЫ CL-20 И НМХ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАРБОНИЛЬНУЮ ИЛИ ЭФИРНУЮ ГРУППЫ

Теплов Г.В., Попок В.Н.

*В работе получены и описаны новые сокристаллизаты на основе полициклического нитрамина CL-20 с полярными растворителями, содержащими карбонильную (N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон) или эфирную группы (тетрагидрофуран и диэтиленгликоль). Изучены некоторые физико-химические и взрывчатые свойства полученных сокристаллизатов.*

*Ключевые слова: сокристаллизация, полициклические нитрамины, CL-20, чувствительность*

### ВВЕДЕНИЕ

Полициклический нитрамин – 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, широко известный как CL-20, благодаря своим превосходным энергетическим характеристикам является самым мощным коммерчески доступным взрывчатым веществом. Однако повышенная чувствительность к механическим воздействиям

сильно ограничивает его широкое применение в военной и гражданской сферах.

Одним из новых и перспективных направлений в области модификации физико-химических свойств материалов является процесс сокристаллизации. Данный подход нашел широкое применение в химии высокоэнергетических веществ для улучшения таких показателей, как степень растворимости,

## СОКРИСТАЛЛИЗАТЫ CL-20 И НМХ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАРБОНИЛЬНУЮ ИЛИ ЭФИРНУЮ ГРУППЫ

термическая стабильность, кислородный баланс и механическая чувствительность [1-4].

В данной работе нами получены и описаны новые сокристаллизаты на основе полициклического нитрамина CL-20 с некоторыми полярными растворителями, содержащими карбонильную (N,N-диметил-ацетамид и N-метилпирролидон) или эфирную группы (тетрагидрофуран и диэтилен-гликоль). Установлено молярное соотношение компонентов, а также условия, приводящие к твердому состоянию смесей в результате массовой сокристаллизации. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных сокристаллизатов, а также их устойчивость и чувствительность к механическим воздействиям.

### Сокристаллизат CL-20 с N-метилпирролидоном.

Обнаружено, что охлаждение насыщенного при 60°C раствора CL-20 в N-метилпирролидоне (NMP) приводит к образованию бесцветных, оптически прозрачных кристаллов вытянутой формы (рис. 1). В ИК-спектре полученного соединения одновременно присутствуют полосы поглощения, характерные для нитрогрупп CL-20 ( $\nu = 1600$  и  $1330 \text{ см}^{-1}$ ) и карбонильной группы ( $\nu = 1670 \text{ см}^{-1}$ ) N-метилпирролидона.

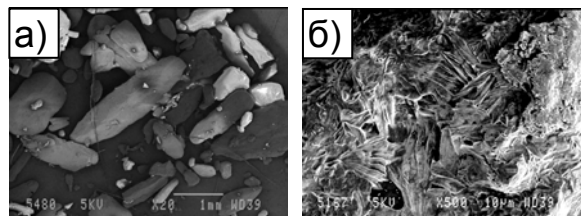


Рисунок 1 – Фотографии сокристаллизата CL-20/NMP а) кристаллы; б) образец массовой сокристаллизации.

Плотность полученного соединения, определенная пикнометрическим методом, составила  $1.64 \text{ г/см}^3$ .

На основании данных термогравиметрического анализа (рис. 2) температура плавления нового сокристаллизата равна  $58-60^\circ\text{C}$ , а молярное соотношение CL-20/NMP составило 2:3 соответственно. Эксперименты по разрушению сокристаллизата водой с последующей сушкой остатка и термическое разрушение при  $t \geq 100^\circ\text{C}$  подтвердили стехиометрическое соотношение компонентов. Интересно отметить, что при плавлении образцов образуется большое количество мелкодисперсных частиц CL-20, а при охлаждении структура и свойства сокристаллизата вновь восстанавливаются. На основании полученных данных сокристаллизат CL-20/NMP мож-

но отнести к группе, так называемых, термообратимых соединений.

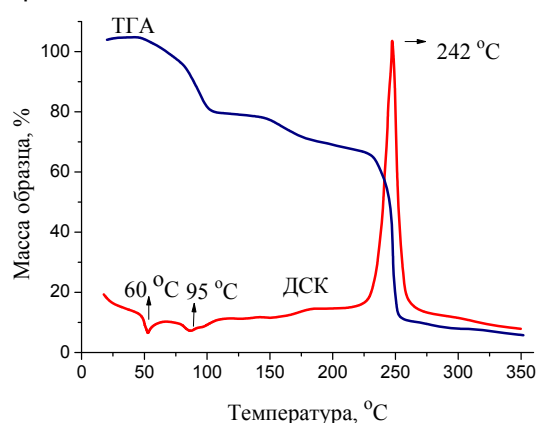


Рисунок 2 – Кривая ДСК-ТГА сокристаллизата CL-20/NMP.

### Сокристаллизаты CL-20 и НМХ с N,N-диметилацетамидом.

Для получения сокристаллизата CL-20/ДМАА (рис. 3) использовалась распространенная методика с постепенной отгонкой растворителя под вакуумом. Выдержка реакционной массы при температуре  $45^\circ\text{C}$  в течение трех часов с последующим охлаждением не приводила к началу образования сокристаллизата. Однако повышение температуры на  $5^\circ\text{C}$  оказалось достаточным, чтобы начался процесс кристаллизации. Скорость роста кристаллов увеличивалась по мере охлаждения реакционной массы до комнатной температуры. Стоит отметить, что увеличение температуры до  $65^\circ\text{C}$  приводит к разрушению молекулярного комплекса и испарению растворителя из системы.

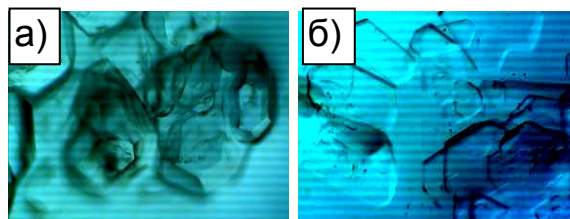


Рисунок 3 – Фотографии сокристаллизатов а) CL-20/ДМАА; б) НМХ/ДМАА.

Плотность полученного соединения, определенная пикнометрическим методом, составила  $1.58 \text{ г/см}^3$ .

На рисунке 4 представлены результаты ДСК и ТГА для сокристаллизата CL-20/ДМАА. Из кривых видно, что процесс термического разложения можно разделить на три стадии. Первая из них соответствует плавлению сокристаллизата с эндотермическим эффектом при температуре  $69^\circ\text{C}$ . Затем следует испа-

рение выделившегося растворителя с поглощением тепла в интервале 164-166°C. И третья стадия – это разложение CL-20 с максимумом экзотермического пика при 248°C.

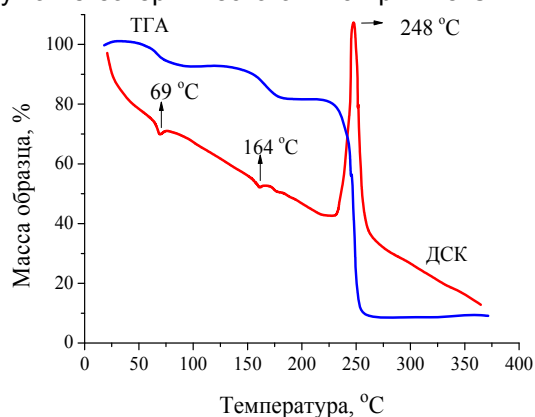


Рисунок 4 – Кривая ДСК-ТГА сокристаллизата CL-20/ДМАА.

Нами проведены испытания по определению характеристик чувствительности сокристаллизата CL-20/ДМАА к внешним механическим воздействиям. В таблицах 1 и 2 представлены результаты чувствительности к трению при ударном сдвиге ГОСТ РВ 50874-96 и к удару ОСТ В 84-892-74 соответственно.

Таблица 1

Характеристика	CL-20	Сокристал. CL-20/ДМАА
Нижний предел чувств., кгс/см <sup>2</sup>	1200-1500	4400

Таблица 2

Характеристика	CL-20		Сокристал. CL-20/ДМАА	
	Масса груза, кг	Результат	Масса груза, кг	Результат
Нижний предел чувств., мм;	10	-	10	400
	2	120	2	-
Частота взрывов; Н = 250 мм	10	100	10	22
	2	-	2	0

Как видно из таблиц 1 и 2, введение в кристаллическую структуру взрывчатого вещества инертного растворителя приводит к резкому снижению его механической чувствительности. При этом обеспечивается более безопасное обращение и хранение подобных высокоэнергетических соединений.

Некоторые упоминания о сокристаллизате октогена и N,N-диметилацетамида встречаются в работе [5] 1973 года, где пока-

зано, что при попытке определения растворимости НМХ в ДМАА через короткий период времени наблюдается выпадение кристаллов сольвата. Однако в работе отсутствуют какие-либо данные об устойчивости, физико-химических и взрывчатых свойствах полученного соединения.

Для сравнения термических свойств и комплексообразующей способности циклических нитрамино в нами получен сокристаллизат ДМАА с октогеном по схожей методике получения комплекса CL-20/ДМАА. На рисунке 3б представлена фотография сокристаллизата НМХ/ДМАА.

По данным ДСК (рис. 5) температура разложения сокристаллизата НМХ/ДМАА составляет примерно 103-110°C, что на 35-40°C выше, чем у молекулярного комплекса CL-20 с ДМАА. Схожая разница в температурах разложения соответствует исходным октогену и CL-20.

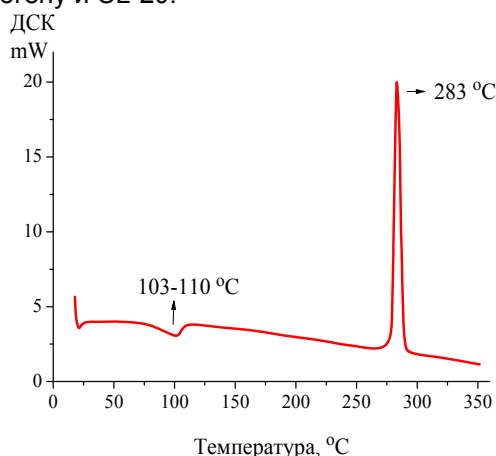


Рисунок 5 – Кривая ДСК сокристаллизата НМХ/ДМАА.

### Сокристаллизаты CL-20 и НМХ с тетрагидрофураном.

В настоящей работе нами также исследована возможность получения молекулярных комплексов октогена и CL-20 с тетрагидрофураном (ТГФ) - полярным растворителем, содержащим эфирную группу.

Обнаружено, что различные способы и условия кристаллизации октогена с ТГФ не приводят к образованию целевого сокристаллизата. Возможно, структурные особенности упаковки исходных соединений исключают возможность образования подобного молекулярного комплекса.

В отличие от октогена при охлаждении насыщенного раствора CL-20 в ТГФ при 40-50°C идет образование прозрачных кристаллов вытянутой формы. В ИК-спектре полученного соединения одновременно присутст-

## СОКРИСТАЛЛИЗАТЫ CL-20 И НМХ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАРБОНИЛЬНУЮ ИЛИ ЭФИРНУЮ ГРУППЫ

вуют колебания, характерные для полициклического нитрамина ( $\nu = 1300, 1600$  и  $3040 \text{ см}^{-1}$ ) и растворителя, содержащего эфирную группу ( $\nu = 1260 \text{ см}^{-1}$ ).

Результаты ДСК и ТГА также подтверждают образование молекулярного комплекса. Как видно из рисунка 6, температура плавления нового сокристаллизата CL-20/ТГФ равна  $82-84^\circ\text{C}$ . По мере увеличения температуры происходит постепенное испарение растворителя, а затем и интенсивное разложение CL-20 при  $t = 254^\circ\text{C}$  с выделением большого количества тепла.

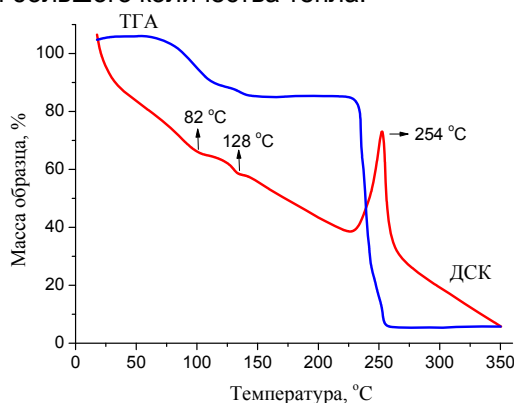


Рисунок 6 – Кривые ДСК-ТГА сокристаллизата CL-20/ТГФ.

### Сокристаллизат CL-20 с диэтиленгликолем

Данный сокристаллизат получен сушкой тонкого слоя 10 %-го раствора CL-20 в диэтиленгликоле (ДЭГ) при температуре  $95^\circ\text{C}$  с принудительной конвекцией в вакуум-сушильном шкафу. Как видно из рисунка 7, кристаллы являются оптически прозрачными и имеют вытянутую форму.

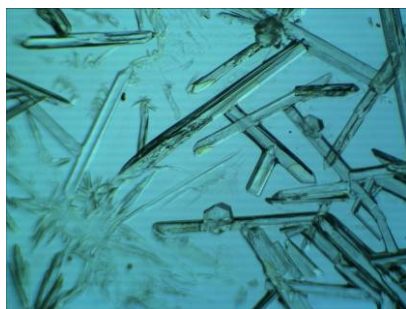


Рисунок 7 – Фотография кристаллов CL-20/ДЭГ.

На кривых ДСК-ТГА (рисунок 8) видно наличие эндотермического пика при  $115^\circ\text{C}$ , соответствующего температуре плавления сокристаллизата CL-20/ДЭГ.

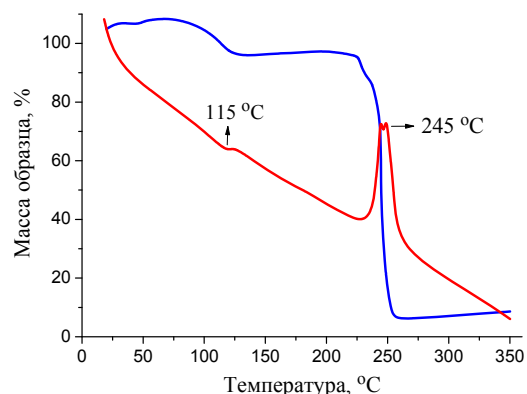


Рисунок 8 – Кривые ДСК-ТГА сокристаллизата CL-20/ДЭГ.

Таким образом, в результате работы нами получено несколько новых сокристаллизатов CL-20 с такими полярными растворителями, как N-метилпирролидон, N,N-диметилацетамид, тетрагидрофуран и диэтиленгликоль. Все они обладают более низкой температурой плавления по сравнению с исходными нитраминами. Обнаружено, что при нагревании все сокристаллизаты с октогеном начинают разлагаться, в то время как комплексы с CL-20 плавятся с выделением индивидуальных компонентов.

Использование нитраминов в виде сокристаллизатов с инертными растворителями приводит к резкому снижению их механической чувствительности, а также может препятствовать неконтролируемому комплексообразованию с различными компонентами твердых ракетных топлив.

Полученные данные могут помочь в последующем изучении механизмов образования подобных высокоэнергетических сокристаллизатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landenberger K.B., Matzger A.J. Cocrystals of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclo-octane (HMX) // *Cryst. Growth. Des.* – 2012. – N. 12. – P. 3603-3609.
2. Landenberger K.B., Matzger A.J. Cocrystal engineering of a prototype energetic material supramolecular chemistry of 2,4,6-trinitrotoluene // *Cryst.*
3. Bolton O., Matzger A.J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – N. 50. – P. 8960-8963.
4. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20:HMX // *Cryst. Growth. Des.* – 2012. – N. 12. – P. 4311-4314.
5. Sitzmann M.E., Foti M., Misener C.C. Solubilities of high explosive fillers from munitions by chemical dissolution // *Naval Ordnance Laboratory. Advanced Chemistry Division.* – 1973. – NOLTR 73-186. – 26 p.