



BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM SKALI SYNTEZY TEX **RESEARCH ON INCREASING THE SCALE OF TEX SYNTHESIS**

Piotr PRASUŁA, *prasulap@witu.mil.pl*, ORCID:0000-0001-5053-2046

Politechnika Warszawska, Szkoła Doktorska nr 1, Wydział Chemiczny,
Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych – *The Laboratory of High Energy Materials at Chemical
Faculty, No 1 Doctorate School of Warsaw's Polytechnique*

Monika SZKUDLAREK, *szkudlarekm@witu.mil.pl*

Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia – *The Military Institute of Armament Technology*
Tomasz GOŁOFIT, prof. PW / Prof. of WP/ ORCID: 0000-0001-7594-1145

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych –
The Laboratory of High Energy Materials at Chemical Faculty of Warsaw's Polytechnique

DOI 10.5604/01.3001.0015.9898

Streszczenie: Bezpieczeństwo pracy to obecnie najistotniejsze wyzwanie przed którym stoi cały świat. W przemyśle zbrojeniowym główna uwaga skupia się na wytwarzaniu form użytkowych zawierających małowrażliwe materiały wybuchowe. 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytan (TEX) jest przykładem mało wrażliwego kruszącego materiału wybuchowego posiadającego dobre parametry detonacyjne oraz niewielką wrażliwość na bodźce mechaniczne. W pracy przedstawiono wykonanie syntezy TEX w zwiększonej skali laboratoryjnej oraz przeprowadzenie badań laboratoryjnych takich, jak pomiar gęstości, spektroskopia Ramana, spektroskopia w podczerwieni oraz analiza termiczna, oznaczenie wrażliwości na tarcie i uderzenie. Przygotowano odlewane małowrażliwe kompozycje wybuchowe na bazie TEX. Kompozycje te zostały przebadane w laboratorium, wykonano ładunki i przeprowadzono pomiar prędkości detonacji otrzymanych układów.

Słowa kluczowe: małowrażliwe materiały wybuchowe, TEX, synteza, kompozycje małowrażliwe, bezpieczeństwo pracy

1. Wstęp

Obecnie na całym świecie przemysł zbrojeniowy dąży w kierunku zastąpienia wrażli-

Abstract: Work safety is currently the most important challenge facing the whole world. In the arms industry, the main focus is on the production of formulations containing low-sensitive explosives. 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate (TEX) is an example of a low-sensitive blasting explosive with good detonation parameters and low sensitivity to mechanical stimuli. In this work, the synthesis of TEX was performed on an enlarged laboratory scale, and then laboratory tests were performed, such as density measurement, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy and thermal analysis, measurement of sensitivity to friction and impact. Low-sensitive explosive compositions based on TEX were made. These compositions were tested in the laboratory, charges were made and the detonation velocity of the obtained products was measured.

Keywords: insensitive explosives, TEX, synthesis, insensitive compositions, work safety

1. Introduction

Defence industry in the world is trying now to replace sensitive explosive materi-

wych materiałów wybuchowych w formach użytkowych małowrażliwymi materiałami i kompozycjami wybuchowymi. Związane jest to ze zwiększeniem nacisku ze strony władz i organizacji międzynarodowych na zapewnienie jak największego bezpieczeństwa pracy wszystkim osobom mającym kontakt z materiałami wybuchowymi od momentu syntezy, przez elaborację, magazynowanie oraz finalnie transport amunicji w celu zabezpieczenia działań wojskowych. Aktualnie projektowane i produkowane formy użytkowe powinny spełniać wymagania dla amunicji małowrażliwej (*ang. Insensitive Munitions – IM*) zgodnie z wymogami opisanymi w NATO STANAG 4439 [1].

W celu wytworzenia form użytkowych o małej wrażliwości należy użyć niewrażliwy lub małowrażliwy materiał wybuchowy (MW). Na świecie trwają badania, mające na celu otrzymanie takich materiałów. Jednym ze sposobów otrzymania małowrażliwego materiału wybuchowego jest zmniejszenie wrażliwości znanych MW: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan (HMX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraaza-cyklooktan (RDX) czy tetraazotan pentaerytrytu (PETN). Jedną z metod obniżenia wrażliwości na uderzenie oraz tarcie jest flegmatyzacja MW. W tym celu wykorzystuje się związki inerte, takie jak naturalne woski (cerezyna, stearyna) oraz polimery, w wyniku czego uzyskuje się plastyczne materiały wybuchowe (*ang. Plastic Bonded Explosives – PBX*). Prowadzone są również badania nad strukturą wewnętrzną kryształów materiałów wybuchowych. Liczne wtrącenia gazowe, dyslokacje, puste przestrzenie, defekty kryształów czy zanieczyszczenia tworzą gorące punkty, których obecność w strukturze może powodować zwiększenie wrażliwości na bodźce zewnętrzne. Są dwa podejścia, mające na celu eliminację gorących punktów w strukturze, powolna i kontrolowana krystalizacja MW oraz zmniejszenie wielkości

als used in products by explosive materials and compositions of low sensitivity. It is connected with an increased stress the authorities and international organisations undertake to provide the possibly highest levels of safety for all persons working with explosive materials starting from the moment of synthesis, through application, and storing, and finally transporting the ammunition needed for military operations. The products which are currently designed and manufactured have to meet the requirements for insensitive munitions (IM) according to specifications described in NATO STANAG 4439 [1].

An insensitive or low sensitive explosive material (EM) has to be used for production of useful articles of low sensitivity. There have been researches carried out in the world to receive such materials. Reduction of sensitivity for well-known EM such as 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan (HMX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraaza-cyklooktan (RDX), or pentaerythryl tetranitrate (PETN) is one of ways for receiving insensitive explosives. Phlegmatization of EM is one of methods used for reduction of sensitivity against the friction. For this reason the inert compositions such as natural waxes (ceresin, stearin) and polymers can be used to get plastic bonded explosives -PBX. Here are also researches carried out over the internal structure of explosive material crystals. Numerous gaseous caverns, dislocations, empty spaces, or crystal defects and impurities create some hot points which can produce the increased sensitivity against external stimuli when present in the structure. There are two ways eliminating the hot structural points consisting of a slow and controlled crystallization of EM, or reduction of particles to nanometric sizes [2-8].

cząstek do rozmiarów nanometrycznych [2-8].

Powyższe metody otrzymywania mało wrażliwych materiałów wybuchowych mają liczne wady, podstawową jest koszt ich produkcji. Procesy te są wieloetapowe, czasochłonne, wymagają często skomplikowanej aparatury, przez co są nieopłacalne w skali przemysłowej. Konieczne jest zatem poszukiwanie nowych, niewrażliwych materiałów wybuchowych o nieskomplikowanej syntezie, z wykorzystaniem tanich, łatwo dostępnych surowców [9]. Otrzymany materiał powinien posiadać wysokie parametry detonacyjne, stabilność termiczną oraz charakteryzować się wysoką gęstością przy jednocześnie niskiej wrażliwości na bodźce termiczne, mechaniczne, wybuchowe i elektromagnetyczne [10].

2. Cel badań

Celem badań było wykonanie procesu syntezy 4,10-dinitro-2,6, 8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu w skali laboratoryjnej powiększonej z wykorzystaniem reaktora o objętości 2 L. Opracowany proces powinien być bezpieczny, w pełni kontrolowany oraz pozwalać na uzyskanie jak największej wydajności. Końcowym etapem było wykonanie badań fizykochemicznych oraz sprawdzenie parametrów użytkowych krystalicznego TEX oraz kompozycji uzyskanych na jego bazie.

3. Część literaturowa

Materiałem wybuchowym spełniającym wymogi opisane w porozumieniu standaryzacyjnym NATO STANAG 4439 [1] jest 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytan (TEX). Jest to materiał o wysokiej gęstości ($1,985 \text{ g/cm}^3$, temp.pok.), z czym związane są dobre parametry wybuchowe TEX. Prędkość detonacji dla tej gęstości wynosi 7446 m/s , a ciśnienie detonacji 370 kbar [9].

The above mentioned methods for receiving low sensitivity explosive materials have many drawbacks, and the greatest one refers to the cost of production. These are the multistage processes, often requiring complex instrumentation, and unprofitable for that reason at the industrial production. Then, it seems that a search for new insensitive explosive materials of uncomplex synthesis and using cheap and accessible raw materials is needed [9]. The received material has to possess high detonating performance and thermal stability, and density at low sensitivity to thermal, mechanical, explosive and electromagnetic stimuli [10].

2. Object of Researches

The researches were aimed to carry out the process of synthesis of 4,10-dinitro-2,6, 8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate in the enlarged laboratory scale by using a reactor with volume of 2 L. The developed process has to be safe and entirely controllable, and provide high efficiency, as well. Finally, physicochemical tests were carried out and usable characteristics checked for the crystal TEX and compositions received on its base.

3. Literature Studies

Explosive material 4,10-dinitro-2,6, 8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate (TEX) complies with specifications presented in NATO STANAG 4439. The material has high density (1.985 g/cm^3 at ambient temperature) what provides good explosive characteristics of TEX. The velocity of detonation is 7446 m/s for this density and pressure of detonation is 370 kbar [9]. The

Klatka izowurcytanowa TEX z przestrzennie naprężonym układem wiązań korzystnie wpływa na parametry detonacyjne tego związku. TEX jako przedstawiciel związków wysokoenergetycznych w strukturze przestrzennej ma wiązanie eksplozoforowe N-NO₂, dzięki czemu należy do rodziny heterocyklicznych polinitroamin. Jednocześnie materiał ten ma dużą stabilność termiczną i jest mało wrażliwy na bodźce mechaniczne. TEX ma niską wrażliwość na uderzenie (15 J) oraz tarcie (>353 N), w próbie stabilności próżniowej w czasie 48 godzin przy temperaturze 75°C występuje brak reakcji ze strony materiału. Te właściwości pozwalają na zakwalifikowanie TEX do grupy przewozowej określonej kodem klasyfikacyjnym 1.1 D. Według autorów [9] podklasa 1.6 (czyli MW skrajnie niewrażliwe) byłaby równie odpowiednia, jednak ze względu na koszt przeprowadzenia takiej klasyfikacji nie została ona wykonana. TEX ma niski bilans tlenowy $BO_{\text{TEX}} = -42,7\%$, 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytan to biała, krystaliczna substancja rozpuszczalna w takich rozpuszczalnikach jak acetonitryl, aceton, kwas azotowy(V), dimetyloformamid, octan etylu, pirydyna czy sulfotlenek dimetylu [11].

Obecnie produkcja 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu na skalę przemysłową prowadzona jest przez firmę ATK w USA, Explosia w Czechach oraz firmę Rafael w Izraelu [9].

4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytan otrzymywany jest w dwuetapowej syntezie. W pierwszym etapie otrzymywana jest 1,4-difirmylo-2,3,5,6-tetra-hydroksypiperazyna (DFTHP), z której w kolejnym etapie syntezы otrzymuje się TEX.

3.1. Metody otrzymywania 1,4-difirmylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyny

1,4-Difirmylo-2,3,5,6-tetrahydroksypi-

isovurcate box of TEX with spatially stressed system of bonds has a beneficial influence on detonating characteristics of the composition. As TEX represents a family of high energy compounds it has an ex-plosophoric bondage N-NO₂ in its spatial structure and due to it falls into the family of heterocyclic poly-nitro-amines. At the same time the material represents high thermal stability and low sensitivity on mechanical stimuli. TEX has low sensitivity to impact (15 J) and friction (>353 N), and there is a lack of material reaction at the vacuum stability trial within 48 hours and temperature 75°C. These properties stand for qualification of TEX into the transport category designated by classification code 1.1 D. According to authors of [9] the subclass 1.6 (i.e. EM extremely insensitive) would be also suitable, but the classification was not made because of its costs. TEX has a low oxygen balance $BO_{\text{TEX}} = -42,7\%$, and 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate is a white crystal substance solving in such solvers as acetonitrile, acetone, nitrogen acid(V), dimethylformamide, ethyl octane, pyridine, or dimethyl sulfoxide [11].

The 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10 - diazoisovurcate is now produced on industrial scale in the US by ATK, in Czech Republic by Explosia, and in Israel by Rafael [9].

The 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10 - diazoisovurcate is received in a two stage synthesis. In the first stage 1,4-difirmylo-2,3,5,6-tetra-hydroxypiperazine (DFTHP) is received and in the next step of synthesis the TEX is produced.

3.1. Methods for Receiving 1,4-difirmylo-2,3,5,6-tetra-hydroxypiperazine

1,4-difirmylo-2,3,5,6-tetrahydroxy-pipera-

perazyne otrzymuje się w wyniku reakcji kondensacji 40% wodnego roztworu glioksalu z formamidem w stosunku molowym substratów 1:1. Synteza prowadzona jest w temperaturze 15-45°C. Jest to kondensacja katalizowana zasadą. Przeprowadzono wiele badań, w których wykorzystano katalizatory nieorganiczne, takie jak wodorotlenek sodu, wodorowęglan sodu oraz węglan sodu [12-14]. W literaturze opisano także reakcje w obecności katalizatorów organicznych. Najlepsze wydajności (tj. 82%) uzyskano dla syntezy w obecności trietyloaminy o zawartości 0,1 mol na 1 mol formamidu, optymalny czas prowadzenia reakcji wynosi 2 godziny [15].

3.2. Metody otrzymywania 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu

W literaturze opisanych jest wiele metod otrzymywania 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu. Substratami wykorzystywanymi do otrzymania TEX jest kwas azotowy(V) (dymiący lub minimum 65%) oraz DFTHP. Metody różnią się pozostałymi substratami stosowanymi w reakcji (kwas siarkowy(VI), dwuwodny trimer glioksalu, mocznik, azotan(V) potasu, glioksal), oraz warunkami prowadzenia reakcji (czas i temperatura) [14-20].

W badaniach w celu otrzymania TEX wykorzystano metodę zoptymalizowaną i opisaną przez zespół badawczy z Zakładu Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej [20]. W metodzie tej TEX otrzymywany jest w wyniku reakcji DFTHP z dymiącym kwasem azotowym(V) w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) i mocznika. Wydajność metody wynosi około 40%.

3.3. Kompozycje wybuchowe na bazie TEX

Przeprowadzono wiele badań, w których wykorzystano 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-

zine is received in reaction of condensation of 40% water solution of glyoxal with formamide at molar ratio of substrates 1:1. The synthesis is carried out at temperature 15-45°C. The condensation is catalysed by alkali. A lot of researches were carried out to use inorganic catalysts such as sodium hydroxide, sodium bicarbonate, and sodium carbonate [12-14]. Reactions in the presence of organic catalysts were also described in literature. The best yields (i.e. 82%) were recorded at the synthesis in presence of triethylamine amounting 0.1 mol on 1 mol of formamide and optimal time for running the reaction was 2 hours [15].

3.2. Methods for Receiving 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate

Literature contains many methods for receiving 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate. Nitric(V) acid (fuming or at least 65%) and DFTHP are the reagents used for receiving TEX. The methods differ by various reagents used in the reaction (sulphuric acid(VI), dihydrate glyoxal trimer, urea, potassium nitrate(V), glyoxal), and conditions of undergoing reactions (time and temperature) [14-20].

In the researches aimed to receive TEX an optimised method was used, described by the research team of the Explosive Materials Laboratory at the Warsaw's Polytechnique [20]. In the method TEX is received in effect of DFTHP reaction with fuming nitric(V) acid in the presence of dense sulphuric(VI) acid and urea. The yield of the method is ca. 40%.

3.3. TEX-Based Explosive Compositions

Many tests were carried out with the use of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-

4,10-diazaizowurcytan do wytworzenia mało wrażliwych form użytkowych. Ze względu na dużą średnicę krytyczną - 60 mm [9] TEX może zostać samodzielnie wykorzystany w formach użytkowych o dużych kalibrach: głowicach odłamkowych, odłamkowo-burzących oraz kumulacyjnych [21]. Użycie TEX zamiast HMX bądź RDX znacząco zmniejsza wrażliwość kompozycji wybuchowych, natomiast gdy TEX zastępuje w mieszaninie NQ bądź NTO parametry detonacyjne danej kompozycji wzrastają. Kompozycje wybuchowe zawierające TEX mogą być również wykorzystywane do wytwarzania pocisków moździerzowych, min, bomb oraz amunicji strzeleckiej lub artyleryjskiej [21, 22]. Opracowano mało wrażliwe, wybuchowe kompozycje, w których TEX jest materiałem zmniejszającym wrażliwość, jednocześnie zapewniającym dobre parametry detonacyjne. Formy użytkowe na bazie TEX mogą być uzyskiwane poprzez odlewanie mieszanin, tłoczenie oraz prasowanie.

4. Część eksperymentalna

4.1. Synteza 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyny

Po przeanalizowaniu danych literaturowych zdecydowano, że synteza 1,4-diformylo-2,4,6,8-tetrahydroksypiperazyny będzie prowadzona z 40% roztworu gliksalu i formamidu w stosunku molowym 1:1 w obecności trietyloaminy jako katalizatora w stosunku molowym do formamidu wynoszącym 1:10 [16]. Temperatura procesu nie powinna przekraczać 30°C.

4.2. Synteza 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu

Syntezę TEX przeprowadzono poprzez przygotowanie jednorodnej mieszaniny DFTHP i mocznika, która następnie była

diazoisovurcate for production of usable articles of low sensitivity. Due to the high critical diameter equal to 60 mm [9] TEX may be used independently in usable articles of great calibre: fragmentation and, fragmentation-bursting, and shaped charge heads [21]. Replacement of HMX or RDX by TEX significantly reduces the sensitivity of explosive compositions, and whereas the TEX replaces NQ or NTO in mixtures the detonating performances of the specific composition increase. Explosive compositions including TEX may be also used for production of mortar projectiles, mines, bombs, and small arms or artillery ammunition [21, 22]. Explosive compositions of low sensitivity were developed employing TEX as the sensitivity reducing material at preservation of good detonating performances. The usable articles prepared on the base of TEX may be received by casting, forcing in, or pressing.

4. Experimental Investigations

4.1. Synthesis of 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetra-hydroxypiperazine

Basing on studies of literature it was decided that the synthesis of 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetra-hydroxypiperazine would be run with 40% solution of glyoxal and formamide at the molar ratio 1:1, and in the presence of triethylamine as a catalyst with the molar ratio against formamide equal to 1:10 [16]. Temperature of the process has to be below 30°C.

4.2. Synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate

Synthesis of TEX was carried out by preparation of uniform mixture of DFTHP and urea, which in the next step was added

dodawana do mieszaniny kwasów ogrzanych w reaktorze do 50°C tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 54 – 59°C (proces silnie egzotermiczny). Następnie mieszanina była kondycjonowana przez około 2-3 godziny i schładzana do temperatury 8°C i pozostawiona w niej przez 30 minut. Mieszaninę poreakcyjną przesączano na lejku Schotta i przemywano metanolem, kolejno wodą do odczynu obojętnego wobec papierka wskaźnikowego. Otrzymany TEX suszono do stałej masy w temperaturze 50°C.

4.3. Otrzymywanie mało wrażliwych kompozycji wybuchowych na bazie TEX

Wykonano małowrażliwe kompozycje wybuchowe na bazie TEX z wykorzystaniem 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksanu (RDX) oraz 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu (HMX). Trotyl został wykorzystany jako materiał o niskiej temperaturze topnienia (ok. 80,2°C), dzięki czemu uzyskano kompozycje odlewane w stanie stopionym.

W tabeli 1 przedstawiono skład procentowy otrzymanych kompozycji.

to the mixture of acids heated in the reactor to 50°C to maintain the reacting mixture temperature at 54 – 59°C (highly exothermic process). Next the mixture was conditioned within ca. 2-3 hours and cooled to temperature 8°C to be left there for 30 minutes. Post reactive mixture was filtered in Schott's funnel and washed through in methanol, and next in the water with pH-balanced against indicator paper. The received TEX was dried at temperature 50°C to get solid material.

4.3. Preparation of TEX-based Explosive Compositions of Low Sensitivity

Some TEX-based explosive compositions were prepared with the use of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexane (RDX) and 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktane (HMX). Trotyl was used as material of low melting temperature (ca. 80.2°C) and due to it the compositions were cast in the melted state.

Table 1 shows percentage contents of received compositions.

Tabela 1. Małowrażliwe kompozycje wybuchowe na bazie TEX

Table 1. TEX-based explosive compositions of low sensitivity

	TNT	TEX	HMX	RDX
Kompozycja 1 <i>Composition 1</i>	60	40	-	-
Kompozycja 2 <i>Composition 2</i>	50	30	20	-
Kompozycja 3 <i>Composition 3</i>	50	30	-	20

4.4. Otrzymywanie ładunków do pomiaru prędkości detonacji

Do pomiaru prędkości detonacji wykonano cztery ładunki. Trzy wykonane zgodnie z danymi zamieszczonymi w tabeli 1 oraz je-

4.4. Preparation of Shots for Detonation Velocity Measurement

Four shots were prepared to measure the velocity of detonation. Three of them were made according to specifications given in

den wykonany z trotylu. W pierwszej kolejności trotyl i mieszaniny wybuchowe były topione w łaźni wodnej. Następnie wykonywano odlew do form, wykorzystując w tym celu komorę próżniową oraz lejek podajnikowy z płaszczem grzejnym. Po odlaniu ładunki były utrzymywane w warunkach próżni przez dwie godziny.

5. Wyniki badań

5.1. Synteza 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyny

W trakcie badań w pierwszym etapie wykonano syntezy 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyny, w których zwiększono skalę. W tabeli 2 porównano parametry syntez DFTHP oraz przedstawiono uzyskane wydajności.

Tabela 2. Porównanie wydajności syntez DFTHP

Table 2. Comparison of yields for DFTHP synthesis

V_{glioksal} [cm ³]	V_{formamid} [cm ³]	$V_{\text{trietyloamina}}$ [cm ³]	$T_{\text{kondycjonowania}}$ [°C]	Wydajność [%] <i>Yield</i>
513	180	63	15-36	83,0
513	180	63	13-28	82,1
684	240	84	15-32	81,3
684	240	84	13-36	83,1
1026	360	126	15-30	82,4
1026	360	126	16-33	82,2

Dla przeprowadzonych syntez uzyskano wydajności na poziomie 81 – 83%, co jest zgodne z wartościami podanymi przez autorów metody. Na podstawie przeprowadzonych syntez widać, że zwiększanie skali syntezy nie wpływa na uzyskiwane wydajności. Otrzymana 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyna została wykorzystana w dalszym etapie badań do syntezy 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu.

Table 1, and one from TNT. In the first step the TNT and explosive mixtures were melted in the water bath. Next the moulds were filled using a vacuum chamber and a filling funnel with heating coat. After casting the shots were kept at vacuum conditions for two hours.

5. Results of Tests

5.1. Synthesis of 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine

In the first stage synthesis of samples of 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine at increased scale was carried out. In table 2 the parameters of synthesised samples of DFTHP and received yields were compared.

The used syntheses provided yields on the level of 81 – 83% what is in accordance with the values given by the authors of the method. The performed syntheses prove that their increased scale does not affect the yields. The received 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine was used later for synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisourcate.

5.2. Synteza 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetrahydroksa-4,10-diazaizowurcytanu

Przeprowadzono szereg syntez 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu. Badania rozpoczęto od syntezy z wykorzystaniem 400 ml dymiącego kwasu azotowego(V), 300 ml 96% kwasu siarkowego(VI), 22,2 g mocznika oraz 142,8 g DFTHP, temperatura kondycjonowania wynosiła 54 – 56°C i trwała 120 minut. W kolejnych etapach zmieniano jeden z parametrów syntezy – wielkość skali, temperaturę prowadzenia reakcji oraz czas prowadzenia reakcji. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

5.2. Synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate

Many syntheses of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate were executed. Tests were started by the synthesis employing 400 ml of fuming nitric(V) acid, 300 ml of 96% sulphuric(VI) acid, 22.2 g of urea, and 142.8 g of DFTHP at conditioning temperature 54 – 56°C lasting for 120 minutes. In consecutive stages one of parameters of the synthesis was changed – volume of scale, temperature and time of running reaction. The results are presented in table 3.

Tabela 3. Porównanie parametrów syntezy oraz otrzymanych wydajności

Table 3. Comparison of synthesis characteristics and received yields

MDFTHP [g]	Temperatura kondycjonowania [°C] <i>Temperature of conditioning</i>	Czas [min] Time	Wydajność [%] Yield
142,8	54-56	120	35,5
142,8	54-56	130	36,8
214,2	54-56	150	37,4
214,2	56-58	150	37,6
214,2	59-60	140	38,9
214,2	58-59	150	41,5
249,9	58-60	120	40,2
249,9	59-62	120	39,5
270,0	58-60	150	40,9
270,0	59-61	150	39,1

Prowadzona reakcja jest silnie egzotermiczna, co może prowadzić do problemów z utrzymywaniem (kontrolą) temperatury mieszaniny reakcyjnej na właściwym poziomie. Przekraczanie granicznej temperatury procesu może prowadzić do spienienia się mieszaniny reakcyjnej i gwałtownego wzrostu temperatury, czego efektem może być utrata kontroli nad reakcją i egzotermiczny rozkład

This is highly exothermal reaction what can cause troubles with keeping the temperature of reacting mixture at required level. Crossing the temperature limit can produce the froth from the mixture and surge of temperature what finally may end in losing control over the reaction and in exothermal decomposition of TEX. During the trials there were received yields on the level

TEX. W trakcie badań uzyskiwano wydajności syntez na poziomie 35 – 42%. Badania pokazały, iż zwiększenie skali syntezy TEX nie wpływa na zmianę wydajności reakcji.

Otrzymany na drodze syntez 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytan poddano badaniom laboratoryjnym w celu identyfikacji, określeniu czystości otrzymanego produktu oraz wyznaczeniu właściwości fizykochemicznych, a także właściwości detonacyjnych mieszanin na bazie TEX.

5.2.1. Spektroskopia w podczerwieni

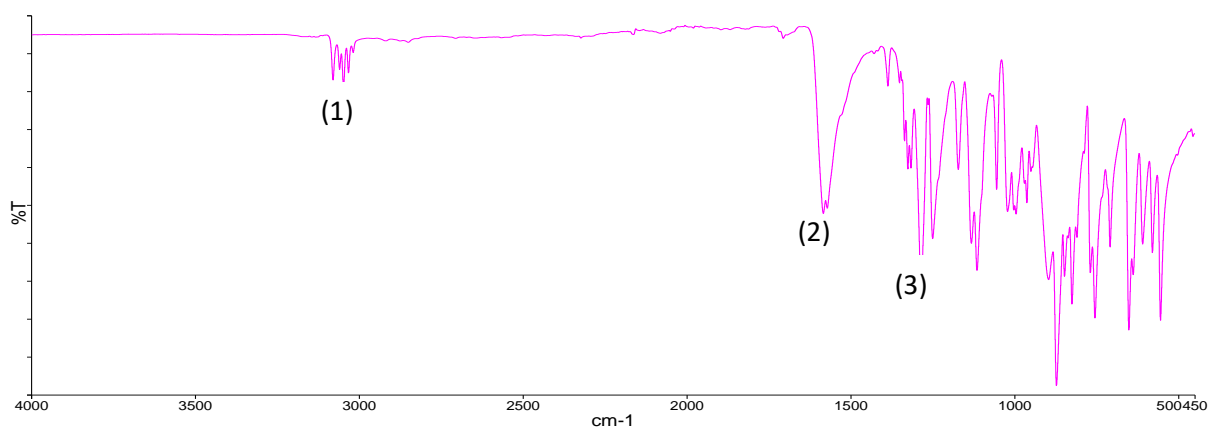
Do identyfikacji otrzymanego w wyniku syntezy TEX wykorzystano spektroskopię w podczerwieni, na rysunku 1 przedstawiono przykładowe widmo FTIR.

of 35 – 42%. The trials indicated that increase of the scale of TEX synthesis does not affect the yield of reaction.

The 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa 4,10-diazoisovurcate received in the syntheses was subjected to laboratory tests to identify the purity of received product and establish physicochemical and detonating properties of TEX-based mixtures.

5.2.1. Infrared Spectroscopy

The infrared spectroscopy was used to identify TEX received in effect of synthesis and an exemplary spectrum FTIR is shown in Fig. 1.



Rys. 1. Widmo FTIR TEX

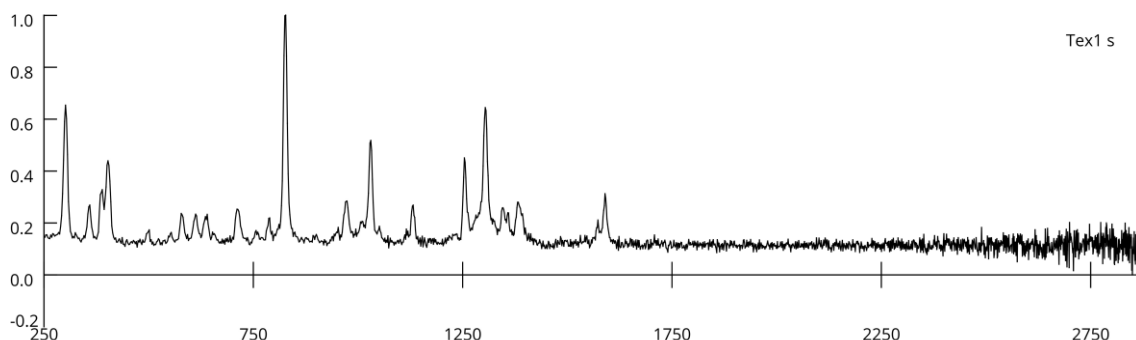
Fig. 1. FTIR spectrum of TEX

Na uzyskanym widmie FTIR 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu widoczne są pasma o długości fali powyżej 3000 cm⁻¹ (1), które są charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań C-H. Wyraźne pasmo przy długości ok. 1600 cm⁻¹ (2) pochodzi od drgania rozciągającego grupy -NO₂. Pasma w przedziale 1400-1000 cm⁻¹ (3) pochodzą od drgania rozciągającego wiązania C-O.

The received FTIR spectrum of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate shows the bands for wavelengths above 3000 cm⁻¹ (1) which are typical for tensile vibration of C-H linkages. A distinct band at length ca. 1600 cm⁻¹ (2) originates from tensile vibration of -NO₂ group. The bands in interval 1400-1000 cm⁻¹ (3) originate from tensile vibration of C-O linkage.

5.2.2. Spektroskopia Ramana

Wykonano widmo Ramana 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu. Otrzymane widmo przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Widmo Ramana otrzymane dla TEX

Fig. 2. Raman's spectrum of TEX

Na otrzymanym widmie dla długości fali ok. 1600 cm^{-1} (1) widać wyraźne pasma pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych wiązań grupy $-\text{NO}_2$. Pasma powyżej 1250 cm^{-1} (2) pochodzą z nałożenia się sygnałów drgań od wiązań różnych grup: $-\text{NO}_2$, $-\text{HCO}$, $-\text{HCOC}$. Pasma leżące na długości ok. 980 cm^{-1} pochodzą od drgania wiązania CO.

5.2.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Otrzymany TEX poddano badaniu metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, wynik przykładowego pomiaru przedstawiono na rysunku 3.

Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z procedurą badawczą LBŚB.PB.47 *Określanie właściwości termicznych związków chemicznych i ich mieszanin za pomocą mikrokalorymetrii skaningowej*. Rozkład termiczny TEX jest procesem silnie egzotermicznym, ciepło rozkładu wynosi $3,27\text{ kJ/g}$. W pierwszym etapie następuje oderwanie grupy $-\text{NO}_2$, a następnie rozkład klatki izowurcytanu. Temperatura onset procesu rozkładu badanej prób-

5.2.2. Raman's Spectroscopy

Raman's spectrum was obtained for 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate and it is shown in Fig. 2.

The received spectrum shows distinct bands originating from tensile vibrations of asymmetric linkages of $-\text{NO}_2$ group for wavelength ca. 1600 cm^{-1} (1). The bands above 1250 cm^{-1} (2) come from interposition of vibrations for linkages of various groups: $-\text{NO}_2$, $-\text{HCO}$, $-\text{HCOC}$. The band placed at length ca. 980 cm^{-1} originates from CO vibration linkage.

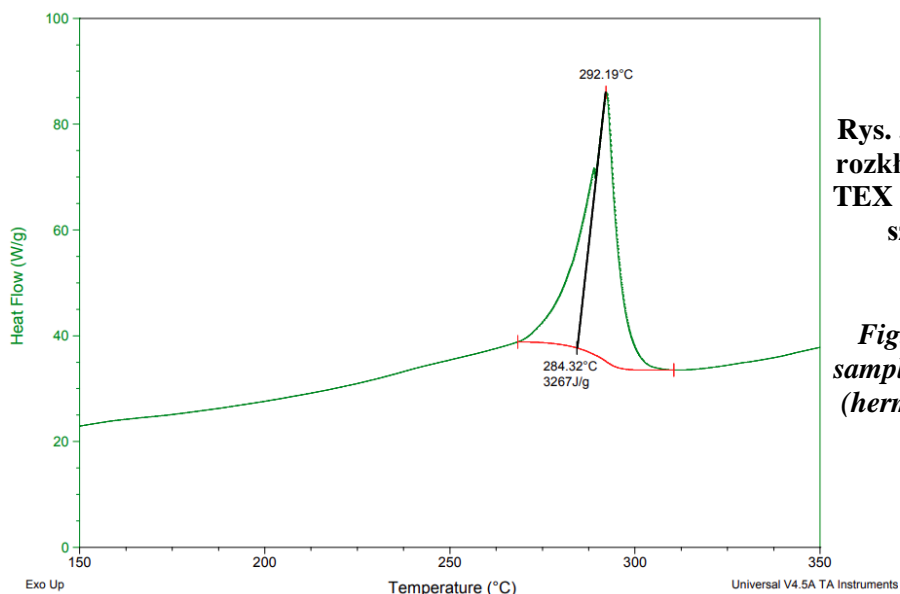
5.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The received TEX was tested by differential scanning calorimetry method and an exemplary result is shown in Fig. 3.

The test was carried out according to procedure LBŚB.PB.47 *Thermal characteristics of chemical compounds and their compositions identified by scanning microcalorimetry*. Thermal decomposition of TEX is a highly exothermic process, the heat of decomposition is 3.27 kJ/g . In the first stage the $-\text{NO}_2$ group is broken out and next the isovurcate box is decomposed. The onset temperature of tested sample decomposition is at 284.3°C , and maximum of the

ki wynosiła 284,3°C, natomiast maksimum piku odnotowano w temp. 292°C.

peak is recorded at 292°C



Rys. 3. Krzywa DSC procesu rozkładu termicznego próbki TEX (naczynko hermetyczne, szybkość ogrzewania 10°C/min)

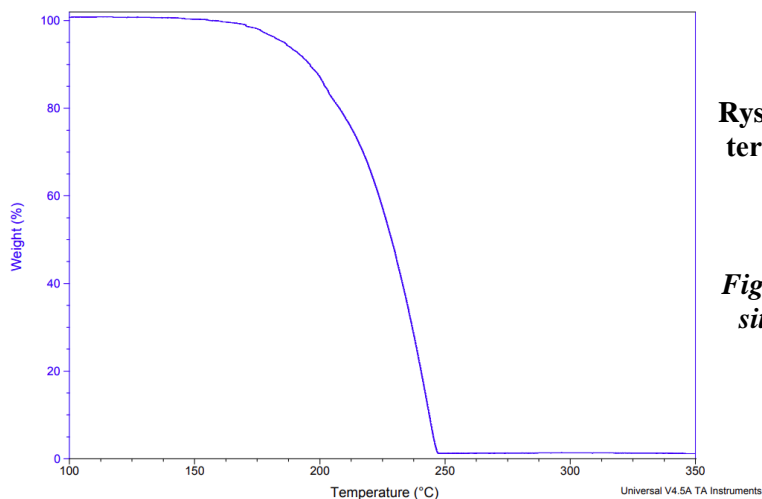
Fig. 3. DSC signal of TEX sample thermal decomposition (hermetic vessel, heating rate 10°C/min)

5.2.4. Analiza termogravimetryczna (TGA)

Otrzymany TEX poddano również badaniom termogravimetrycznym, wynik przykładowego pomiaru przedstawiono na rys. 4.

5.2.4. Thermogravimetric Analysis (TGA)

The received TEX was also subjected to thermogravimetric tests and a result of an exemplary test is shown in Fig. 4.



Rys. 4. Krzywa TG procesu rozkładu termicznego próbki TEX (naczynko otwarte, szybkość ogrzewania 10°C/min)

Fig. 4. TG curve of thermal decomposition of TEX sample (open vessel, heating rate 10°C/min)

Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą badawczą LBŚB.PB.46 *Określanie właściwości termicznych związków chemicznych i ich mieszanin za pomocą termicznej analizy różnicowej i analizy termogravimetrycznej.*

Test was carried out according to testing procedure LBŚB.PB.46 *Thermal properties of chemical compounds and their mixtures established by the differential thermal and thermogravimetric analyses.*

Na podstawie krzywej TG można stwierdzić: TEX jest materiałem stabilnym termicznie do około 160°C, powyżej tej temperatury rozpoczyna się rozkład, który przebiega jednoetapowo. Temperatura maksimum pików rozkładu termicznego TEX wyznaczona na podstawie analizy DTG wynosi około 245,5°C (wyznaczona na podstawie DTG).

5.2.5. Badanie gęstości

Pomiary gęstości zostały przeprowadzone dla produktów końcowych poszczególnych syntez. Następnie wyznaczono średnią i odchylenie standardowe dla wszystkich pomiarów. Średnia gęstość otrzymanego 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu wyniosła $2,004 \pm 0,028 \text{ g/cm}^3$. Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z procedurą badawczą LBŚB.PB.20 *Oznaczenie gęstości metodą piknometryczną*.

5.2.6. Badanie wrażliwości na uderzenie TEX

Zbadano wrażliwość na uderzenie TEX. Wrażliwość na uderzenie wykonana została za pomocą aparatu Kasta dla uzyskanego w syntezie 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu $H_{50} = 16 \text{ J}$. Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z normą STANAG 4489 Explosives, Impact sensitivity tests.

5.2.7. Badanie wrażliwości na tarcie TEX

Przeprowadzono badania wrażliwości na tarcie za pomocą aparatu Petersa. Wykonano sześć pomiarów przy użyciu obciążenia 36 kG, czyli maksymalnego obciążenia dla posiadanego aparatu pomiarowego. Żadna z prób nie spowodowała zajścia reakcji, co oznacza, że otrzymany TEX ma wrażliwość na tarcie $>353 \text{ N}$. Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z procedurą badawczą

Basing on the TG signal it may be stated that TEX shows thermal stability to ca. 160°C, and above this temperature a one stage decomposition onsets. Temperature of TEX peak maximal thermal decomposition identified by DTG analysis is ca. 245.5°C (identified by DTG).

5.2.5. Density Tests

Density tests were made for final products of particular syntheses. Next, the average value and standard deviation for all measurements were established. The average density of received 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate was $2.004 \pm 0.028 \text{ g/cm}^3$. Test was carried out according to testing procedure LBŚB.PB.20 *Determination of density by picnometric method*.

5.2.6. TEX Impact Sensitivity Tests

Sensitivity of TEX against impact was tested. Sensitivity of TEX against impact was tested by Kast's apparatus for 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazoisovurcate received in the synthesis at $H_{50} = 16 \text{ J}$. The test was carried out in line with STANAG 4489, Explosives, Impact Sensitivity Tests.

5.2.7. TEX Friction Sensitivity Tests

The sensitivity against friction was tested by using Peter's apparatus. Six measurements were made by using the load of 36 kG what is the maximal load of the measurement instrument. None of the trials have started the reaction what means that the received TEX has the sensitivity against the friction $>353 \text{ N}$. Test was carried out according to testing procedure LBŚB.PB.18 *De-*

LBŚB.PB.18 *Oznaczenie wrażliwości na tarcie metodą Koenena.*

termination of Sensitivity Against Friction by Koenen's Method.

5.3. Mało wrażliwe kompozycje wybuchowe na bazie TEX

W ostatnim etapie badań wykonano 3 kompozycje wybuchowe na bazie TEX, które przebadano w warunkach laboratoryjnych (zbadano gęstość, wrażliwość na uderzenie), a następnie wykonano badania poligonowe, polegające na pomiarze prędkości detonacji.

5.3. TEX-based Compositions of Low Sensitivity

In the last stage 3 explosive compositions were made on the basis of TEX which were tested in laboratory conditions (tests on density and susceptibility to impact) and next some range trials were carried out to measure the velocity of detonation.

5.3.1. Badanie gęstości kompozycji wybuchowych

W tabeli 4 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości kompozycji otrzymanych na bazie TNT z dodatkiem TEX oraz innych MW o wysokich parametrach detonacyjnych.

5.3.1. Tests of Explosive Composition Densities

Table 4 shows the results of measurements of density for compositions received on the basis of TNT with addition of TEX and other EM with high detonating performances.

Tabela 4. Zestawienie wyników pomiaru gęstości dla otrzymanych małowrażliwych kompozycji wybuchowych

Table 4. Comparison of measurement results of density for received explosive compositions of low sensitivity

Kompozycja wybuchowa <i>Explosive composition</i>	Gęstość [g/cm ³] <i>Density</i>	Odchylenie standardowe [g/cm ³] <i>Standard deviation</i>
TNT:TEX 60/40	1.767	0.001
TNT:TEX:RDX 50/30/20	1.797	0.001
TNT:TEX:HMX 50/30/20	1.766	0.001

5.3.2. Badanie wrażliwości kompozycji małowrażliwych na uderzenie

Kompozycja 1: Wrażliwość na uderzenie dla uzyskanej kompozycji TNT:TEX 60:40 zgodnie z uzyskanymi wynikami wynosi $H_{50} = 13,8$ J.

Kompozycja 2: Wrażliwość na uderzenie dla uzyskanej kompozycji TNT:TEX:HMX 50:30:20 zgodnie z uzyskanymi wynikami wynosi $H_{50} = 11,5$ J.

Kompozycja 3: Wrażliwość na uderzenie dla uzyskanej kompozycji TNT:TEX:RDX 50:30:20 zgodnie z uzyskanymi wynikami wynosi $H_{50} = 11,1$ J.

5.2.5. Tests of Resistance Against Impact for Low Sensitivity Compositions

Composition 1: Susceptibility to impact for received composition TNT:TEX 60:40 according to obtained results is $H_{50} = 13.8$ J.

Composition 2: Susceptibility to impact for received composition TNT:TEX:HMX 50:30:20 according to obtained results is $H_{50} = 11.5$ J.

Composition 3: Susceptibility to impact for received composition TNT:TEX:RDX 50:30:20 according to obtained results is $H_{50} = 11.1$ J.

5.3.3. Badanie prędkości detonacji

Do wykonania ładunków wybuchowych wykorzystanych do pomiaru prędkości detonacji użyto rury stalowe o długości 105 mm, średnicy zewnętrznej $\varnothing_{zewnętrzna} = 30,0$ mm oraz średnicy wewnętrznej $\varnothing_{wewnętrznej} = 28,4$ mm, zakończone z jednej strony stalowym dnem o grubości 5 mm.

Ładunki wybuchowe lanego trotylu oraz kompozycji TNT/TEX 60/40, TNT/TEX/RDX 50/30/20 oraz TNT/TEX/HMX 50/30/20 przygotowano pod próżnią i pozostawiono do całkowitego skrzepnięcia mieszaniny. Następnie wykonano badanie RTG w celu określenia czy uzyskane ładunki są jednolite i nie posiadają w swoim wnętrzu kawern zaburzających pomiary prędkości detonacji. Badania rentgenograficzne nie wykazały defektów mechanicznych takich jak pęknięcia, kawerny lub inne nieciągłości materiału.

5.3.3. Tests of Detonation Velocity

Steel tubes of 105 mm length and external diameter $\varnothing_{zewnętrzna} = 30.0$ mm, and internal diameter $\varnothing_{wewnętrznej} = 28.4$ mm terminated from one side by a steel bottom with thickness of 5 mm were used for preparation of explosive shots to measure the velocity of detonation.

The shots made of cast TNT and composition TNT/TEX 60/40, TNT/TEX/RDX 50/30/20, and TNT/TEX/HMX 50/30/20 were prepared in the vacuum and left there for complete hardening of the mixture. Next the X-ray tests were carried out to check if the received shots are homogeneous and have no caverns inside which could disturb the measurements of detonation rate. X-ray test have not indicated presence of any mechanical defects such as cracks, caverns, and other discontinues of material.

Tabela 5. Wyniki pomiarów prędkości detonacji trotylu lanego oraz kompozycji na bazie TEX

Table 5. Results of detonation rate measurements for the cast TNT and TEX-based composition

Ładunek wybuchowy <i>Shot (explosive charge)</i>	Parametr <i>Parameter</i>	Baza 1-2 <i>Base 1-2</i> 10 mm	Baza 2-3 <i>Base 2-3</i> 10 mm	Baza 3-4 <i>Base 3-4</i> 10 mm	Baza 4-5 <i>Base 4-5</i> 10 mm
TNT ($d=1,55$ g/cm ³)	Prędkość detonacji [km/s] <i>Detonation rate</i>	6.711	6.849	6.757	6.667
TNT/TEX 60/40 ($d=1,65$ g/cm ³)	Prędkość detonacji [km/s] <i>Detonation rate</i>	7.143	7.092	7.194	7.143
TNT/TEX/RDX 50/30/20 ($d=1,68$ g/cm ³)	Prędkość detonacji [km/s] <i>Detonation rate</i>	7.407	7.352	7.246	8.475*
TNT/TEX/HMX 50/30/20 ($d=1,68$ g/cm ³)	Prędkość detonacji [km/s] <i>Detonation rate</i>	7.463	7.463	7.519	7.576

* błąd pomiarowy spowodowany prawdopodobnie złym umocowaniem światłowodów lub ich przemieszczeniem w trakcie pomiaru

* *Measurement error likely caused by a wrong fixing of optical fibres or their shifting at measurement*

Ładunki wybuchowe pobudzano stosując następujący układ: zapalnik elektryczny ERG – pobudzacz heksogenowy o masie 10 g. Pomiary prowadzono zgodnie z obowiązującą w Instytucie procedurą LBŚB.PB.25 *Oznaczanie prędkości detonacji materiałów wybuchowych*. Pomiary prędkości detonacji wykonano z wykorzystaniem urządzenia VOD-812 z czujnikami optycznymi. Każde badanie było przeprowadzane przy użyciu płyty świadka. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 5.

Przeprowadzone pomiary oraz obliczenia wskazują, iż ładunki zawierające kompozycje wybuchowe na bazie 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu charakteryzują się wyższymi prędkościami detonacji niż ładunek odniesienia wykonany z trotylu.

6. Podsumowanie

Podczas prowadzonych badań nie zaobserwowano problemów związanych ze zwiększeniem skali syntezy 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurcytanu. Wydajności uzyskane w trakcie syntezy były na poziomie 35-42%, a więc porównywalne do tych w małej skali. Na tej podstawie można wnioskować, iż istnieje możliwość powiększenia szarż produkcji z wykorzystaniem reaktorów o pojemności 5-10 litrów.

TEX to małowrażliwy materiał wybuchowy otrzymywany w prostej dwuetapowej syntezie z tanich i przemysłowo dostępnych substratów, dzięki czemu koszt produkcji jest niski. Posiada on dużą stabilność termiczną i małą wrażliwość na bodźce mechaniczne (tarcie, uderzenie). Ze względu na dużą średnicę krytyczną TEX w czystej postaci może być stosowany w formach użytkowych o kalibrze powyżej 60 mm, docelowo 120 oraz 152 mm.

The shots were activated by a following set: electric detonator ERG – hexogen initiator with the mass of 10 g. The measurements were carried out according to procedure LBŚB.PB.25 *Identification of Velocity of Detonation for Explosive Materials*, binding in the Institute. The measurements of detonating velocity were carried out by using instrument VOD-812 with optical sensors. Each test was carried out with the use of a witness plate. Measurement results are shown in table 5.

The carried out measurements and calculations show that the shots including explosive compositions prepared on the base of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaizowurcate are characterised by higher velocities of detonation than the reference shot made of TNT.

6. Summary

During carried out tests there were not observed any problems connected with the increased scale of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaizowurcate production. The yields received at the synthesis were on the level of 35-42%, which are comparable with those of the small scale. Basing on this it may be stated that there is a chance to increase the volume of production by using the reactors of 5-10 litres capacities.

TEX is the explosive material of low sensitivity which can be received from cheap and industrially available raw materials through a simple two staged synthesis at low costs. It has high thermal stability and low vulnerability to mechanical stimuli (friction, impact). Due to a large critical diameter the TEX in a pure form may be used for useful formulations with calibre above 60 mm, and in perspective 120 and 152 mm.

Application of TEX in explosive com-

Zastosowanie TEX w kompozycjach wybuchowych w mieszaninie z trotylem powoduje zwiększenie prędkości detonacji w porównaniu do czystego TNT. Zastosowanie TEX w mieszaninie z heksogenem oraz oktogenem pozwala na obniżenie wrażliwości otrzymanych kompozycji oraz utrzymanie dobrych parametrów detonacyjnych.

positions mixed with TNT increases the velocity of detonation comparing to pure TNT, whereas the application of TEX in compositions with hexogen and octogen reduces the sensitivity of received mixtures at preserving good detonating performances.

Literatura / *Literatura*

- [1] NATO STANAG 4439, NATO Standardization Agency, Brussels, Belgium, March 17, 2010 Policy for Introduction and Assessment of Insensitive Munitions, 3rd ed.
- [2] D. Clement, E.-C. Koch, K. Rudolf, B. Eigenmann, Comparison of the Shock Wave Sensitivity of HMX-Based Explosives Obtained by Either Slurry or Paste Process, 10th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, p. 128–140, Pardubice, Czech Republic, 25–27 April, 2008.
- [3] Effect of Different Polymeric Matrices on Some Properties of Plastic Bonded Explosives Ahmed Elbeih, Svatopluk Zeman, Marcela Jungova, Pavel Vavra, and Zbynek Akstein, Propellants, explosives, pyrotechnics, 37, 676-684, 2012.
- [4] Antoine E. D. M. van der Heijden*, Yves L. M. Creighton, Emanuele Marino, Richard H. B. Bouma, Gert J. H. G. Scholtes, Willem Duvalois TNO Defence, Security and Safety, P. O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Marc C. P. M. Roelands TNO Science and Industry, Energetic Materials: Crystallization, Characterization and Insensitive Plastic Bonded Explosives, P. O. Box 342, 7300 AH Apeldoorn, The Netherlands Received: June 28, 2007; revised version: August 7, 2007.
- [5] Ruth M. Doherty, Relationship Between RDX Properties and Sensitivity, Research, Development, Test and Evaluation Directorate, Naval Surface Warfare Center Indian Head Division, Indian Head, MD 20640-5102 (USA) Duncan S. Watt Novare, Level 6 80 Petrie Terrace, Brisbane 4000 (Australia) Received: July, 9, 2007; revised version: August 16, 2007; MS 2007/018.
- [6] B. Risse, F. Schell, D. Spitzer, Synthesis and Desensitization of Nano- β -HMX, Propellants Explos. Pyrotech. 39, 391–401, 2014.
- [7] N. Radacsi, A. Stankiewicz, Y. Creighton, A. van der Heijden, J. ter Horst, Electrospray Crystallization for High-Quality Submicron-Sized Crystals, Chem. Eng. Technol. 34, 624–630, 2011.
- [8] A novel approach for preparation of CL-20 nanoparticles by microemulsion method Y. Bayat, M. Zarandi, M.A. Zarei, R. Soleyman, V. Zeynali, Journal of Molecular Liquids 193, 83–86, 2014.
- [9] E. Koch, TEX–4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.05,9.03,11]-dodecane-review of a promising high density insensitive energetic material, Propellants Explos. Pyrotech 40 (3) 374–387, 2015.
- [10] Li-Bai Xiao¹, Yang Luo¹, Feng-Qi Zhao¹, Hong-Xu Gao¹, Na Li¹, Xue-Li Chen¹, Ying Wang¹, Rong-Zu Hu¹, Dissolution properties of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-

- 4,10-diazaisowurtzitanane in N-methyl pyrrolidone, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 659–663, 2016.
- [11] D. Powała, A. Orzechowski, A. Maranda, Low sensitive high explosives. 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.05,903,11]dodecane, *Przemysł Chemiczny*, 90/1, 2011.
- [12] Vail S.L., Moran C.M., Barker R.H., The Formation of N,N'-dihydroxyethylenebisamides from Glyoxal and Selected Amides, *J. Org. Chem.*, 30, 1195-1199, 1965.
- [13] Currie A.C., Dinwoodie A.H., Fort G., Thompson J.M.C., Base-catalyzed Reactions of Glyoxal. I. 1,4-Diformyl- and 1,4-bis(methylsulfonyl) Derivatives of 2,3,5,6-Tetrahydropiperazines, *J. Chem. Soc. (C)*, 491-496, 1967.
- [14] Talwar, M. B., J. K. Nair, R.S. Palaiah, T. Mukundan and H. Sigh. TEX: The new insensitive high explosive. *Defence Science Journal*, 52(2): 157-163. 2002.
- [15] Jolovy, Z., R. Matyas, D. Klasovity, and S. Zeman. Contribution to the synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.05,903,11]dodecane (TEX). *Central European Journal of Energetic Materials*, 7(3): 189-196. 2010.
- [16] Santhosh Reddy Mandha, Anuj A Vargeese, Thermal Decomposition Kinetics of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.05,903,11]dodecane (TEX): An energetic nitramine oxidizer, *Advanced Centre of Research in High Energy Materials (ACRHEM)*, 2016.
- [17] V. T. Ramakrishnan, M. Vedachalam, J. H. Boyer, 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.05,9.03,11]-dodecane, *Heterocycles*, 31, 479–490, 1990.
- [18] T. K. Highsmith, W. W. Edwards, R. B. Wardle, Synthesis of 4,10- Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.05,9.03,11]-dodecane, US Patent 5.498.711, USA 1996.
- [19] Gottlieb, L., G. Korogodsky, and Y. Evron. 2005. Process for synthesis of dinitrotetraoxadiazisowurtzitanane (DTIW). European Patent EP 1598359 A1, filed May 19, 2005, and issued Nov. 23, 2005.
- [20] P. Maksimowski, T. Gołofit, 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10- diazatetracyclo[5.5.0.05,9.03,11]-dodecane Synthesis, *J. Energ. Mater.* 31, 224–237, 2013.
- [21] Wallace IA, Braithwaite PC, Neidert JB. Plastisol explosive. US Patent 5,468,313 A, USA. 1995.
- [22] Lund GK, Highsmith TK, Braithwaite PC, Wardle RB. Insensitive high-performance explosive compositions. US Patent 5,529,649 A, USA. 1996.

