

اثر میکرو دانه‌های β -HMX بر کنترل مورفولوژی HMX خام تهیه شده از طریق فرایند نیتراسیون بکمن اصلاح شده

سجاد دمیری^{۱*}، سید احسان تقی زاده یوسف‌آباد^۲، محمدحسین کشاورز^۳، رضا کریمیان^۴

۱- استادیار، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، ۳- استاد، ۴- کارشناس ارشد

دانشگاه صنعتی مالک اشتر- شاهین شهر- اصفهان

(تاریخ وصول: ۹۴/۴/۲۹، تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۳)

چکیده

در سنتز ماده منفجره هگزامتیلن‌تترانیترامین (HMX) به روش بکمن، مورفولوژی ذرات HMX خام تولیدی سوزنی شکل و پلی‌مورف آن آلفا (α) است که در مرحله جداسازی محصول از سوسپانسیون نهایی، ایجاد یک کیک نفوذناپذیر کرده و منجر به افزایش قابل توجه زمان فرایند فیلتراسیون مواد خام می‌گردد. از طرفی ذرات α -HMX نسبت به ضربه و اصطکاک حساس‌تر از β -HMX و غیر ایمن‌تر می‌باشند. عوامل بیان شده سبب افزایش زمان تولید، کاهش ظرفیت تولید و کاهش ایمنی در فرایندهای تولید صنعتی HMX می‌گردد. در این تحقیق سعی شده است با افزودن میکرو دانه‌های β -HMX به محلول نیتراسیون سنتز HMX از هگزامین و حد واسط دی نیترو پنتامتیلن‌تترآمین (DPT)، مسیر تولید ذرات HMX از مورفولوژی سوزنی شکل با پلی‌مورف آلفا به ذرات کروی با پلی‌مورف بتا (β) کنترل گردد. لذا میکرو ذرات β -HMX در مراحل مختلف سنتز HMX از مواد اولیه هگزامین و DPT به نیتراتور اضافه شد، سپس بازده تولید تعیین شد و مورفولوژی ذرات محصول خام به وسیله طیف‌بینی پراش اشعه X (X -ray) و میکروسکوپ نوری بررسی گردید. نتایج نهایی حاکی از آن است که این فن جالب می‌تواند با کنترل پلی‌مورف و ساختار HMX خام از آلفا به بتا، ایمنی فرایند تولید را افزایش و زمان فرایند فیلتراسیون محصول HMX خام را کاهش دهد و شرایط مناسبی برای کریستالیزاسیون مجدد محصول به نوع استاندارد β -HMX ارائه نماید.

واژه‌های کلیدی: میکرو دانه، پلی‌مورف، HMX، منفجره، DPT، نیتراسیون.

Micro-Seeding Effect on the Morphology of Crude HMX Produced Via Modified Bachmann Nitration Process

S. Damiri*, S. E. Taghizadeh Yousefabad, M. H. Keshavarz, R. Karimian

Maleke Ashter University of Technology, Shahin-Shahr, Ispahan

(Received: 07/20/2015, Accepted: 10/25/2015)

Abstract

In the synthesis of hexamethylenetetranitramine (HMX) by Bachmann method, the morphology of crude HMX products are needle-like with alpha polymorph. This quality of materials leads to separation of α -HMX from final suspension to be time-consuming and difficult. On the other hands, crude product of α -HMX are the more sensitive and unsafe than β -HMX. Herein, a seeding strategy was developed in the synthesis of HMX by hexamine and 1,5-dinitroendomethylene-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (DPT) as raw materials, to control the polymorphism of the crude products from α to β type, and their morphology from needle-like to spherical shape. Therefore, the microparticles of β -HMX, as micro-seeds, were added to the nitrator in the various steps of production process from hexamine and DPT reactants, then the yield of process was determined and morphology of products were characterized using X-ray diffraction spectroscopy (X-ray) and optical microscopy. The results show that this interesting technique can control the polymorphism and structure of crude HMX from α to β type, improving the safety of crude product and its filtration time. Also, micro-seeding provides a useful conditions to the preparation and crystallization of β -HMX.

Keywords: Micro-Seeding, Polymorph, HMX, Explosive, DPT, Nitration.

۱- مقدمه

شکل به نوع β -HMX با مورفولوژی کروی تر و افزایش اندازه ذرات مواد اجرا شده است. همچنین مطابق با الزامات استانداردهای دفاعی [۱۶]، در مرحله بعد از فرایند تولید HMX، محصول α -HMX خام بایستی طی فرایندهای تبلور مجدد با حل شدن در یک حلال مناسب به پلی مورف β با حساسیت کمتر و هر می شکل تبدیل شود. طی فرایند کریستالیزاسیون، ماده α -HMX خام به طور کامل در حلال های آلی مختلفی از جمله استون، متیل اتیل کتون یا گاما- بوتیرولاکتون حل شده، سپس با کنترل فرایند تبخیر و سرمایش یا فن های حلال - ضد حلال، به HMX نوع استاندارد با پلی مورف β تبدیل می شود [۱۷-۱۹].

به طور کلی، شرایط محلول نیتراسیون برای فرایند هسته زایی و رشد بلورهای نوع بتا مطلوب نیست. در فرایندهای کریستالیزاسیون، در شرایط ایده آل بایستی فرایند هسته زایی از فرایند رشد بلور جدا گردد. افزودن میکرو دانه^۷ با پلی مورف دلخواه، یک ابزار قدرتمند به منظور جدایی فرایند هسته زایی از فرایند رشد است. در این روش هسته های بلور از قبل تهیه شده، قبل از شرایط فوق اشباع سیستم، به محیط اضافه می گردد. این امر منجر به تسهیل فرایند هسته زایی و کنترل مورفولوژی و پلی مورف بلورها در شرایط مورد نظر می گردد [۲۰ و ۲۱]. گزارش های متعددی در زمینه کنترل پلی مورف بلورهای مولکولی به روش تبلور مجدد در زمینه داورها، مواد بیولوژیکی، رنگ ها و تعدادی از مواد پرنانرژی ارائه شده است [۲۰]. در مورد ماده منفجره HMX، کنترل پلی مورف ماده خام از آلفا به نوع بتا با افزودن مواد محلول در اسید نیتریک غلیظ به ضدحلال آب حاوی میکرو دانه های $[\beta\text{-HMX}]$ [۲۰] و تولید ذرات ریز β -HMX با افزودن مواد محلول در N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) [۲۲] به سیستم ضد حلال مذکور صورت گرفته است. همچنین برای کنترل پلی مورف ماده منفجره HNIW^۸ (یا CI-20) از نوع گاما به نوع استاندارد اپسیلون (E) از مخلوط حلال های اتیل استات-اسید استیک حاوی میکرو دانه های نوع اپسیلون و افزودن ضد حلال هگزان، بهره برداری شده است [۲۳]. در یک مورد دیگر، می توان به استفاده از میکرو دانه های NTO^۹ در آب و حلال NMP برای کنترل مورفولوژی و تولید ذرات کروی به روش کریستالیزاسیون سرمایشی اشاره نمود. البته با وجود مزایای استفاده از میکرو دانه ها در کنترل پلی مورف ذرات، در مورد NTO، مورفولوژی ذرات تولیدی به دلیل جهت گیری های نامطلوب رشد بلورها به صورت ناهمگن می شود [۱۷ و ۲۴].

در این تحقیق، به منظور تغییر پلی مورف های HMX خام تولیدی از نوع α به β در فرایند سنتز از مواد اولیه هگزامین و DPT به روش بکمن اصلاح شده و نیز به منظور اصلاح مورفولوژی ذرات از حالت سوزنی شکل به صورت کروی بالاتر، از استراتژی افزودن میکرو دانه β -HMX در سنتز HMX استفاده شده است. در اینجا، میکرو ذرات

۷،۵،۳،۱- تترانیترو -۷،۵،۳،۱- تتراآزاسیکلواکتان که معمولاً بنام اکتوژن یا HMX (ماده منفجره با نقطه ذوب بالا^۱) شناخته می شود، یکی از قوی ترین مواد منفجره نظامی است که به دلیل سرعت انفجاری بالاتر از RDX (ماده منفجره سلطنتی^۲) و پایداری حرارتی بالاتر کاربرد فراوانی در انواع سامانه های دفاعی پیدا کرده است. یکی از روش های اصلی صنعتی سنتز HMX فرایند دومرحله ای و بهینه شده بکمن است [۲-۱]. در این روش از مواد اولیه هگزامین، نیتریک اسید، آمونیوم نیترات، انیدرید استیک و استیک اسید استفاده می شود که طی آن ابتدا هگزامین به حد واسط ۵،۱-دی نیترو متیلن-۷،۵،۳،۱- تترا آزاسیکلواکتان (DPT) تبدیل شده، سپس این ماده بر اثر نیتراسیون کامل تر به HMX که حاوی درصدی RDX نیز است، تبدیل می گردد [۳-۱]. حد واسط DPT را می توان با بازدهی بالایی از مواد ارزان قیمتی مانند اوره [۴] و هگزامتیلن تترامین [۵] نیز به دست آورد. به عبارت دیگر، اکتوژن را می توان طی فرایند دو مرحله ای بکمن مستقیماً از هگزامین [۱]، از DPT [۸-۶]، یا از مسیرهای سنتز دیگری از جمله با نیتراسیون ۷،۵،۳،۱- تترا استیل-دی نیترو-۷،۵،۳،۱- تترا آزاسیکلواکتان [TAT] [۹]، ۵،۱-دی استیل-۷،۳-دی نیترو-۷،۵،۳،۱- تترا آزاسیکلواکتان [DADN] [۱۰]، و غیره به دست آورد، اما به دلیل محدودیت تولید و استفاده از مواد اولیه آن ها مانند دی نیتروژن پنتاکسید (N₂O₅) یا دی فسفر پنتاکسید (P₂O₅)، خوردگی بالاتر سیستم نیتراسیون و چند مرحله ای بودن فرایند تولید محصول HMX، استفاده از روش حد واسط های TAT و DADN در مقیاس صنعتی محدودیت دارد [۳].

ماده منفجره HMX در چهار شکل بلوری α ، β ، γ و δ بوده که به ترتیب دارای ساختار شبکه ای اورتورمبیک^۳، مونوکلینیک^۴، مونوکلینیک و هگزگونال^۵ هستند. به طور کلی حساسیت به ضربه و اصطکاک در این چهار شبکه بلورهای^۶ به صورت $\delta < \alpha < \gamma < \beta$ گزارش شده است و وابسته به اندازه ذرات نیز است. β -HMX چگال ترین و از نظر ترمودینامیکی پایدارترین شکل HMX در دمای اتاق است و دارای حساسیت کمتری به آغازگرهای ضربه و اصطکاک است [۱۱ و ۱۲]. در تولید صنعتی HMX طی فرایند بکمن بهینه شده، محصول خام مورد نظر بعد از انجام واکنش، دارای پلی مورف حساس و نامطلوب α -HMX بوده که به هنگام انجام فیلتراسیون کیک نفوذناپذیری ایجاد می کند منجر به افزایش زمان جداسازی و کاهش ظرفیت تولید محصول می گردد. برای کاهش محدودیت های ذکر شده اقدامات متنوعی از جمله هضم سوسپانسیون محصول خام در فشار و دمای بالا [۱۳]، استفاده از عامل های لخته کننده پلی اکریل آمیدی [۱۴]، اعمال سیکل های دمایی [۱۵]، برای تبدیل پلی مورف α -HMX سوزنی

- 1- High melting explosive
- 2- Royal Demolition eXplosive
- 3- Orthorhombic
- 4- Monoclinic
- 5- Hexagonal
- 6- Crystalline

- 7- Microseeding
- 8- N-methyl-2-pyrrolidone
- 9- Hexanitrohexaazaisowurtzitane
- 10- 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one

استفاده از سه قیف مدرج مجزا و به مدت ۲۰ دقیقه، با دور همزن ثابت به ظرف راکتور حاوی ۱۰۰ mL استیک اسید اضافه شد. بعد از اتمام افزودن واکنش‌دهنده‌ها، مواد به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 44 ± 1 درجه سانتی‌گراد هم زده شدند. محصولات واکنش سریع فیلتر شده و جامدی که به دست آمد به خوبی با آب شسته، سپس در دمای محیط خشک گردید. بازده محصول نزدیک به ۶۵ درصد بود. DPT سنتز شده طی فرایند کریستالیزاسیون در حلال استون خالص‌سازی شده و خشک گردید. نقطه ذوب محصول تولیدی ۲۰۱ تا 203°C و اطلاعات IR و H-NMR محصول DPT تولیدی به صورت زیر بود:

IR (KBr, cm^{-1}): 3031, 2974, 2937, 2880, 1602, 1524, 1456, 1289, 1207, 1077, 935, 816 and 780;
 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 4.1 (2H, singlet); 5.5, 4.9 (8H, ABquartet).

۲-۳- سنتز HMX از DPT

۴۰ mL از یک محلول ۴۷ درصد NH_4NO_3 در HNO_3 که شامل ۷۵ mL اسستیک انیدرید، ۲۱ mL HNO_3 و ۳۰ g NH_4NO_3 ، و ۷۵ mL اسستیک انیدرید، به صورت پیوسته به مدت ۲۰ دقیقه به یک ظرف واکنش حاوی ۱۰۰ mL اسید استیک، ۲۰ گرم DPT و ۱۰ mL انیدرید استیک، در دمای $47 \pm 1^{\circ}\text{C}$ اضافه گردید. بعد از اتمام افزودن، مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن، آب گرم با دمای حدود 90°C به مخلوط واکنش اضافه گردید تا انیدرید استیک اضافی هیدرولیز شده و غلظت مخلوط را به ۷۰ درصد وزنی استیک اسید کاهش دهد. مخلوط واکنش رقیق شده، تا دمای 95°C به مدت یک ساعت حرارت داده شد. این مرحله معروف به مرحله پایدارسازی است که به منظور حذف محصولات ناپایدار خطی که در طول واکنش تولید شده‌اند، انجام شد. سپس محصولات تا دمای 30°C سرد و با آب سرد شسته و خشک گردیدند. جداسازی محصولات توسط یک قیف بوخنر انجام شد. بازده واکنش حدود 65 ± 5 درصد HMX بود. HMX خام طی فرایند کریستالیزاسیون مجدد در حلال استون خالص‌سازی و خشک گردید. نقطه ذوب محصول HMX خالص تولیدی بعد از تبلور در استون، حدود $283-284^{\circ}\text{C}$ تعیین شد. اطلاعات IR و H-NMR محصول به صورت زیر بود:

IR (KBr, cm^{-1}): 3037, 1526, 1261, 759;
 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 6.02 (s, 8H, CH₂).

۲-۴- سنتز HMX از هگزامین

روش دوم مرحله‌ای تولید HMX از هگزامین به روش بکمن اصلاح شده، در یک راکتور دوجداره شیشه‌ای مشابه با بخش (۲-۲) انجام شد. راکتور حاوی ۵۰ g استیک اسید گلاسیال، ۴ g استیک انیدرید و ۴ g هگزامین، معروف به هیل^۲، است. دمای محتویات راکتور در دمای $44 \pm 1^{\circ}\text{C}$ کنترل شد. در مرحله نیتراسیون اول، واکنشگرها به طور پیوسته و به مدت ۲۰ دقیقه به ظرف راکتور افزوده شدند. مواد اولیه افزوده شده عبارت‌اند از: ۵۳ g از محلول ۳۸ درصد هگزامین- استیک

HMX-β در مراحل مختلف سنتز HMX از مواد اولیه هگزامین و DPT اضافه شد، سپس کیفیت محصول خام به وسیله طیف‌بینی پراش اشعه X-ray (X-ray) و میکروسکوپ نوری بررسی گردید. این فن جالب می‌تواند ایمنی فرایند تولید این ماده منفجره با ارزش را افزایش و زمان فرایند فیلتراسیون محصول خام را کاهش دهد. همچنین این روش به دلیل تغییر پلی‌مورف α به پلی‌مورف β، شرایطی مناسبی به منظور کریستالیزاسیون HMX تولیدی در مراحل بعدی فرایندهای تولید محصول با کیفیت استاندارد ارائه می‌دهد.

۲- بخش تجربی

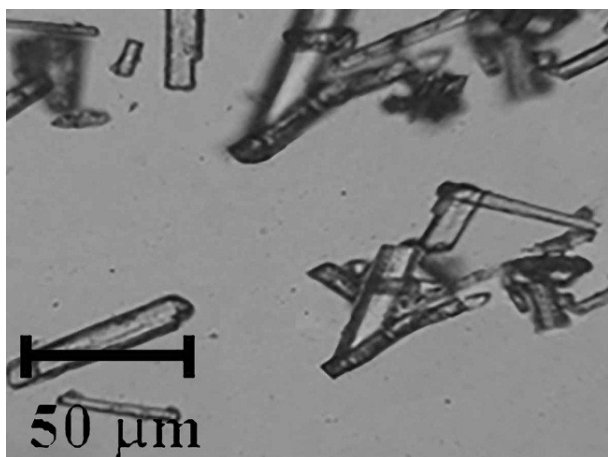
۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

کلیه مواد اولیه بکار رفته در این تحقیق و میکرو ذرات HMX-β با توزیع اندازه $20 \pm 5 / 0 \pm 20$ μm و ذرات درشت با توزیع اندازه ۲۰ تا ۲۳۰ μm از سازمان صنایع دفاعی (ایران) خریداری گردید. نقطه ذوب ترکیبات سنتز شده به وسیله دستگاه نقطه ذوب Buchi 565m با سرعت حرارت دهی $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ اندازه گرفته شد. خلوص HMX به وسیله سیستم کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مدل SHIMADZU-LC6A با ستون فاز معکوس میکرو C18 و فاز متحرک مخلوطی از متانول و آب (۷۰:۳۰) و سرعت جریان ۱/۰ mL/min اندازه‌گیری شد. طیف IR توسط طیف‌سنج Perkin-Elmer FTIR-1600 در بافت KBr و طیف H-NMR با طیف‌سنج Bruker DRX 500 با فرکانس ۵۰۰ MHz در حلال کلروفرم دوتره شده با استاندارد داخلی تترا متیل سیلان (TMS) ثبت گردید. حساسیت به ضربه به وسیله دستگاه BAM Fall Hammer و بکار بردن وزنه دو کیلوگرمی تعیین شد. همچنین پلی‌مورف محصولات HMX به وسیله طیف‌سنج X-ray. مدل Bruker, D8 ADVANCE (آلمان) تعیین گردید. از نرم‌افزار Design Expert V-7.0 برای تجزیه و تحلیل طیف‌های XRD استفاده شد. مورفولوژی HMX سنتز شده نیز با یک میکروسکوپ نوری مدل Optika ساخت کشور ایتالیا ثبت شده است.

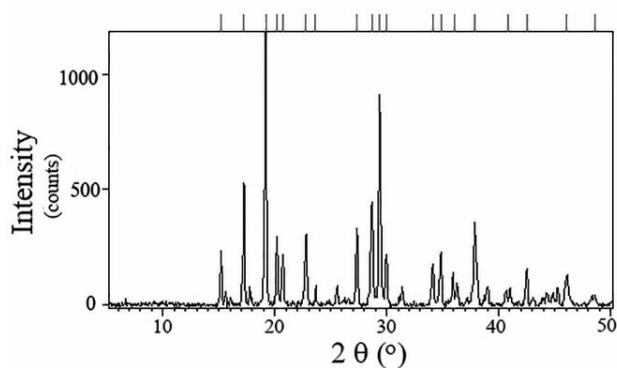
۲-۲- سنتز و تبلور مجدد DPT

DPT بر اساس روش بکمن بهینه شده که توسط رادهاکریشن^۱ و همکارانش گزارش شده است، سنتز شد [۵]. مواد اولیه شامل ۱۵۰ mL استیک اسید گلاسیال، ۵ mL استیک انیدرید و ۵ g پارافرمالدهید است که در یک راکتور شیشه‌ای پنج دهانه دارای ترمومتر و همزن مکانیکی هم زده شدند. دمای ظرف راکتور به وسیله ترمومتری که در حمام آب قرار داشت، در دمای $44 \pm 1^{\circ}\text{C}$ کنترل گردید. محلول A حاوی ۵۰ g هگزامین در ۸۰ mL استیک اسید گلاسیال و محلول B حاوی $43/2$ آمونیوم نترات بوده که در ۳۲ mL نیتریک اسید ۹۹ درصد حل شده بود. به منظور واکنش کامل و یکنواخت، محلول A و B همراه با ۱۵۰ mL استیک انیدرید، با

شکل ذرات HMX مؤثر باشد [۱۷]. محصول HMX خام تولیدشده در این بخش جهت آنالیز XRD برای تشخیص نوع پلی مورف، آنالیز HPLC برای تشخیص میزان ناخالصی RDX در نمونه و عکس برداری با میکروسکوپ نوری برای مشاهده کیفیت مورفولوژی و اندازه ذرات ارائه شد. آنالیزها نشان می دهد، درصد RDX در HMX کمتر از ۳٪ وزنی بوده و این مقدار در کنترل ساختار بلوری تقریباً بی تأثیر است. نقطه ذوب بالای مواد خام متبلور شده (284°C)، نیز تأییدکننده خلوص بالای HMX تولیدی است، لذا عامل ناخالصی RDX در کنترل شکل ذرات ناچیز است. بررسی مورفولوژی ذرات با میکروسکوپ نوری، مطابق با شکل (۱) نشان می دهد، ذرات HMX تولیدشده از DPT در غیاب میکرو دانه های β -HMX دارای شکل ساختاری سوزنی شکل از نوع آلفا بوده که قطر میله ها حدود ۱۰ تا ۲۰ μm و طول آن ها نزدیک به $70\text{--}200\ \mu\text{m}$ است. همچنین تجزیه و تحلیل طیف های XRD نمونه ها، که در شکل (۲) ارائه شده است، با نرم افزار Design Expert نشان می دهد که الگوی پیک ها از کارت JCPDS به شماره 00-025-1748 متعلق به ساختار بلوری ارتورمبیک α -HMX تطابق دارد. البته حاوی مقدار کمی از پیک های RDX به شماره کارت 00-044-1619 نیز هست. این ذرات تشکیل دهنده HMX خام، به صورت کیک های نفوذناپذیر عمل کرده و سرعت جداسازی مواد از سوسپانسیون را کاهش می دهند.



شکل ۱- محصول α -HMX تولیدشده از روش بدون استفاده از اثر دانه های β -HMX اولیه (بزرگنمایی: $\times 20$).



شکل ۲- طیف XRD نمونه ی α -HMX تولید شده از DPT بدون استفاده از اثر افزایش میکرو دانه های β -HMX در مرحله نیتراسیون.

اسیدگلاسیال که شامل ۲۰g هگزامین و ۳۳g استیک اسید گلاسیال است؛ از ۲۲mL HNO_3 حاوی $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ که حاوی ۱۲mL NH_4NO_3 و ۱۶g NH_4NO_3 و نیز ۱۰۵g استیک انیدرید.

برای تکمیل واکنش، قبل از مرحله نیتراسیون دوم و افزودن واکنش دهنده ها، مواد به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شدند. در مرحله نیتراسیون دوم، ۱۸ mL $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ که حاوی HNO_3 ۱۲ mL و NH_4NO_3 ۲۴/۵g و نیز ۱۹۰mL استیک انیدرید به مدت ۱۵ دقیقه به صورت پیوسته به ظرف راکتور اضافه شدند. بعد از این مرحله، مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس مخلوط واکنش با آب رقیق شده و به منظور پایدارسازی محصول HMX تولیدی به مدت یک ساعت در دمای 95°C حرارت داده شد. در انتها محصولات واکنش با یک کیف بوخنر شیشه ای تحت فشار ثابتی فیلتر، سپس محصولات با آب سرد شسته شده و خشک گردید. بازده محصولات خام تقریباً $50 \pm 5\%$ درصد با نقطه ذوب $278\text{--}280^{\circ}\text{C}$ بود. محصول خالص بعد از آنالیز با HPLC، بیانگر وجود تقریباً ۹۰ درصد HMX و ۱۰ درصد RDX بود.

۲-۵- افزایش میکرو دانه به سیستم نیتراسیون

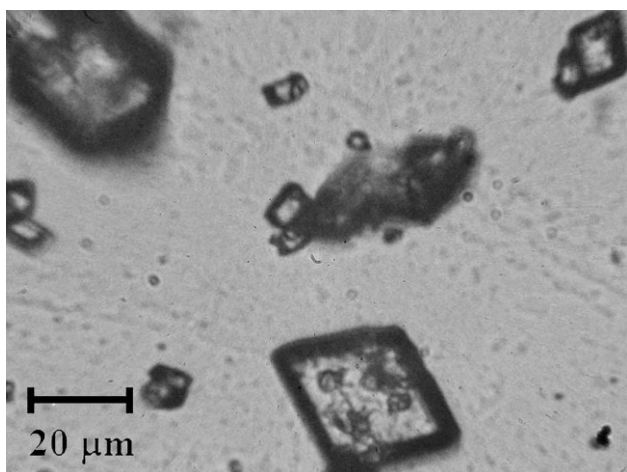
در فرایند تبدیل DPT به HMX (قسمت ۲-۳)، به منظور بررسی تأثیر میکرو دانه های β -HMX و نیز کنترل پلی مورف محصول HMX خالص از نوع α به β ، ۴-۱/۵g از میکرو ذرات β -HMX با توزیع اندازه $20 \pm 5\ \mu\text{m}$ به عنوان میکرو دانه های اصلاح گر استفاده شد. میکرو دانه های β -HMX در مرحله شروع (A1)، نیمه زمان نیتراسیون (A2)، و پایان واکنش نیتراسیون (A3)، قبل از مرحله پایدارسازی به ظرف واکنش افزوده شدند.

همچنین، در واکنش دو مرحله ای سنتز HMX از هگزامین (مطابق با قسمت ۲-۴) مقادیر متفاوتی از میکرو ذرات β -HMX به عنوان کنترل کننده پلی مورف در محلول هیل و ابتدای نیتراسیون مرحله اول (B1)، و در مرحله نیتراسیون دوم؛ در زمان شروع (B2)، نیمه زمان افزودن مواد به راکتور (B3) و پایان واکنش (B4)، قبل از مرحله پایدارسازی افزوده شد. جداسازی محصولات توسط یک کیف بوخنر در فشار خلأ ثابت (۰/۱ atm) انجام و زمان جداسازی یادداشت گردید. سپس پلی مورف و مورفولوژی محصولات خام به وسیله XRD و میکروسکوپ نوری بررسی شدند. همچنین، بازده و مقدار ناخالصی RDX در حضور یا غیاب میکرو ذرات ارزیابی شد.

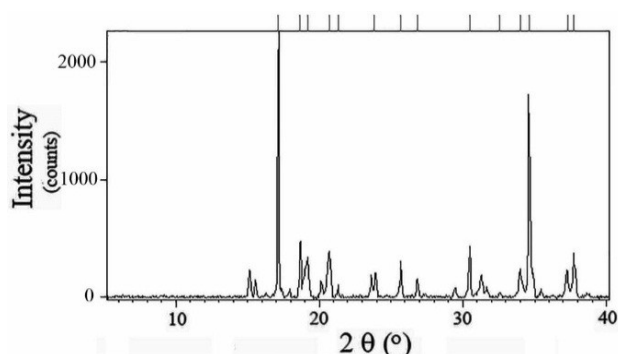
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر میکرو ذرات β -HMX بر کنترل پلی مورف و مورفولوژی ذرات HMX خام در فرایند تبدیل DPT به HMX

HMX از ماده اولیه DPT با بازده نزدیک به ۶۵٪ تولید می گردد. میزان مواد جامد به ازای ۱۰۰mL از محلول نهایی نیتراسیون نزدیک به ۶/۱۶g است. می بایست در نظر داشت که میزان ناخالصی RDX در HMX نیز با توجه به تفاوت در شبکه بلوری آن ها می تواند بر



شکل ۳- نمونه‌ی HMX تولید شده از DPT همراه با استفاده از اثر افزایش دانه‌های β -HMX در مرحله نیتراسیون (بزرگنمایی: $\times 50$).



شکل ۴- طیف XRD نمونه‌ی β -HMX تولیدشده از DPT در حضور افزایش میکرو دانه‌های β -HMX در مرحله نیتراسیون.

به‌منظور استفاده از میکرو دانه‌ها و تغییر پلی‌مورف α -HMX تولیدی به β -HMX در هنگام تولید، می‌بایست در نظر داشت که میزان میکرو دانه افزوده‌شده به ظرف واکنش، اضافه بر حلالیت ذرات در محیط تولید محصول باشند. داده‌های به دست آمده از حلالیت ماده منفجره HMX در حلال‌های اسید استیک، انیدرید استیک و نیتریک اسید در جدول (۱) ارائه شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های مذکور، می‌توان دریافت که میزان حلالیت ذرات β -HMX در استیک اسید در دمای واکنش نسبتاً محدود بوده، اما وجود نیتریک اسید و انیدرید استیک سبب افزایش میزان حلالیت میکرو دانه‌های β -HMX در سوسپانسیون می‌گردد. البته باوجود واکنش سریع دو ماده مذکور با مواد اولیه، در عمل حلالیت میکرو دانه‌ها زیاد نیست. حلالیت ذرات β -HMX در سوسپانسیون تولید HMX از DPT (بخش ۲-۳)، حدود $0.59 \text{ g}/100 \text{ mL}$ در 100 mL از سوسپانسیون است. بنابراین به‌منظور اعمال تأثیر میکرو دانه‌ها، مقدار 0.8 g ذرات β -HMX در 100 mL از سوسپانسیون استفاده گردید که مطابق با مشاهدات در حالت فوق اشباع قرار داشت.

نتایج به دست آمده از افزودن میکرو دانه‌های نوع بتا طبق دستورالعمل ارائه شده در بخش‌های ۲-۳ و ۲-۵ (حالت A1)، مطابق با شکل‌های (۳) و (۴) نشان می‌دهد که با افزودن هسته‌های اولیه β -HMX در مراحل ابتدایی تبدیل DPT به HMX پلی‌مورف ذرات از آلفا به بتا و مورفولوژی ذرات از حالت سوزنی به صورت متقارن‌تر تغییر می‌یابد. ارزیابی طیف‌های XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که الگوی پیک‌ها از کارت JCPDS به شماره 00-042-1768 که متعلق به ساختار بلوری مونوکلینیک β -HMX است تطابق دارد. در فرایند کریستالیزاسیون و تشکیل بلور، مهم‌ترین مرحله، فرایند ایجاد شدن هسته‌های اولیه است. در فرایند هسته‌زایی ثانویه، مراکز اولیه تبلور (میکرو دانه‌های از قبل تولید شده) به محیط کریستالیزاسیون اضافه می‌گردد. وجود این هسته‌ها در محلول، سبب سوق دادن مواد به سمت پلی‌مورفی خاص می‌شود [۲۷-۲۵]. در این آزمایش میکرو دانه‌های β -HMX افزوده شده به سوسپانسیون واکنش به عنوان هسته‌های اولیه عمل کرده و سبب می‌شود، HMX ثانویه تشکیل شده، طی فرایند رشد بلور به صورت پلی‌مورف β رسوب نماید.

در فرایندهای کریستالیزاسیون عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی مختلفی، تشکیل یک پلی‌مورف خاص را تعیین می‌کنند. از نظر ترمودینامیکی، پایداری نسبی پلی‌مورف‌ها به‌وسیله انرژی شبکه‌ی بلوری تعیین می‌شود؛ به این معنی که در دما و فشار ثابت، شرایط فرایند یا حلال، اثری بر ترتیب پایداری پلی‌مورف‌ها ندارد.

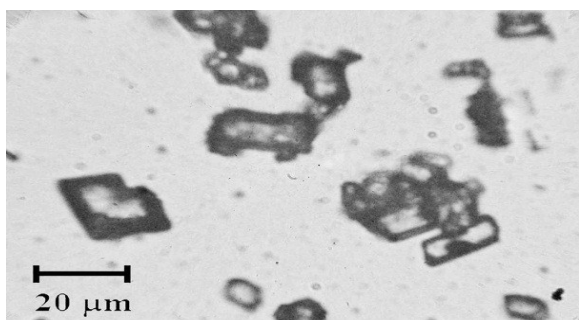
در فرایند تولید HMX با توجه به اینکه امکان تغییر شرایط بهینه تولید محصول از جمله دما و نسبت واکنشگرها وجود ندارد (به دلیل تغییر محسوس در بازده محصول)، با افزودن میکرو دانه، در عمل پلی‌مورفی که دارای پایداری ترمودینامیکی کمتری است تشکیل می‌گردد، زیرا سینتیک فرایند هسته‌زایی و رشد آن سریع است [۲۸]. به‌طور عملی آشکار شده است که فرایند هسته‌زایی مهم‌ترین عامل کنترل کریستالیزاسیون پلی‌مورف‌ها است. در محلول، مولکول‌های حل شده برای حرکت به‌صورت نامنظم آزاد هستند. این جریان نامنظم سبب افزایش احتمال برخورد‌های دو یا تعداد بیشتری از ذرات می‌شود. این برهمکنش می‌تواند نیروهای بین‌مولکولی را بین مولکول‌های مجزا قدرت بخشد که یک عامل اساسی برای تشکیل یک شبکه بلوره‌ای است.

قرار دادن هسته‌های ثانویه بلوری در محلول سبب تسریع فرایند کریستالیزاسیون با حذف نیاز به برخورد‌های تصادفی مولکول و برهمکنش آن‌ها می‌شود. به‌عبارت‌دیگر، برهمکنش‌های بین‌مولکولی بسیار آسان‌تر و ساده‌تر از جریان نامنظم تشکیل می‌شوند. اغلب موارد، این فاز از شبکه بلوره‌ای ترجیحی به تبلور ماده حل‌شده در محلول انتقال داده می‌شود [۲۹].

مواد نیز، کاهش اندازه ذرات اصلاح شده از نوع آلفا به بتا باشد. علت اصلی این عامل را می توان در امکان انحلال و شکسته شدن دانه های درشت در محیط سوسپانسیون واکنش، مخصوصاً با افزودن اسید نیتریک و انیدرید استیک به نیتراتور، جستجو نمود.

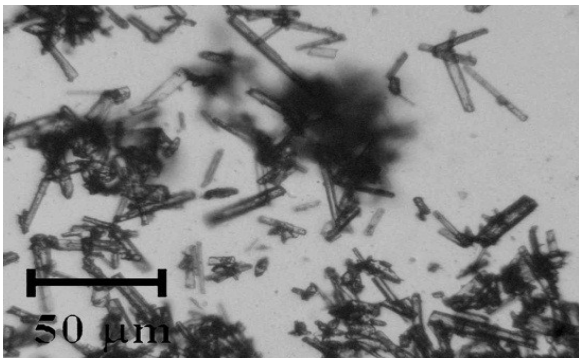
۳-۲- اثر میکرو دانه بر کیفیت محصول در واکنش دو مرحله ای تبدیل هگزامین به HMX

در این بخش اثر افزودن اصلاح کننده های β -HMX در مراحل مختلف سنتز HMX از هگزامین مورد بررسی قرار گرفته است. این مراحل عبارت اند از: در محلول هیل مرحله نیتراسیون اول (B1)، و در مرحله نیتراسیون دوم؛ در زمان شروع (B2)، نیمه زمان نیتراسیون (B3) و پایان واکنش (B4) در قبل از مرحله پایدارسازی. شکل (۵)، تصویر میکروسکوپ نوری محصول با افزودن $g/9$ میکرو دانه به ازای $mL/100$ از سوسپانسیون در شروع نیتراسیون دوم هگزامین (B2) را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود محصول HMX خام تولیدی دارای پلی مورف β و α کروی شکل با اندازه ذرات تقریباً $3-5 \mu m$ است.



شکل ۵- HMX تولید شده از هگزامین و استفاده از اثر دانه بندی در ابتدای مرحله دوم نیتراسیون (بزرگنمایی: $\times 50$).

در شکل (۶) نیز تصویر میکروسکوپی محصول با بزرگنمایی $50 \times$ از محصول خام HMX که افزایش هسته ها در پایان نیتراسیون دوم و قبل از پایدارسازی، به میزان $g/9$ در $mL/100$ از سوسپانسیون را نشان می دهد. مشاهده می گردد که ذرات α -HMX تولید شده هنوز دارای ساختار سوزنی شکل هستند و در اطراف ذرات β -HMX مجتمع شده اند.



شکل ۶- HMX تولید شده از هگزامین و بررسی اثر دانه بندی ذرات β -HMX در انتها مرحله نیتراسیون دوم (بزرگنمایی: $\times 20$).

جدول ۱- حلالیت HMX (حلال $g/100$ HMX) در دماهای مختلف بر حسب درجه سلسیوس.

دما ($^{\circ}C$)	حلالیت HMX ($g/100$ mL)		
	استیک اسید	نیتریک اسید	انیدرید استیک
۲۰	۰/۰۱۹	۰/۲۱۱	۱/۳۳
۳۰	۰/۰۳۸	۰/۳۳۰۹	۱/۸۳
۴۰	۰/۰۴۷۶	۰/۳۶۶۱	۲/۳۰
۵۰	۰/۰۶۵۷	۰/۵۰۷۰	۲/۴۵

با توجه به بررسی های صورت گرفته و ثابت گرفتن بقیه شرایط تولید محصول، می توان عوامل زیر را بر کارایی تأثیر اصلاح کننده های β -HMX مؤثر دانست: درصد میکرو دانه در سوسپانسیون، اندازه ذرات، مرحله افزودن میکرو دانه در نیتراسیون و سرعت افزودن آب پایدارسازی. در این بخش سعی شده است تأثیر عوامل اصلی مذکور در محدوده مناسب و متناسب با شرایط فرایند تولید HMX انتخاب و تأثیر آن بر کنترل پلی مورف، مورفولوژی و اندازه ذرات مشخص گردد. جهت بررسی مرحله افزایش میکرو دانه ها به محیط واکنش، میکرو ذرات β -HMX در مرحله شروع (A1)، نیمه زمان نیتراسیون (A2)، و پایان واکنش نیتراسیون (A3)، قبل از مرحله پایدارسازی، به ظرف واکنش افزوده شدند. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۲) ملاحظه می گردد که با افزودن هسته ها در ابتدای نیتراسیون ذرات HMX خام به نوع بتا تبدیل می شوند، اما اندازه ذرات آن ها نسبت به ذرات سوزنی شکل آلفا کوچک تر شده است. از طرف دیگر، با گذشت زمان نیتراسیون، چون هسته های اولیه β -HMX تشکیل شده است، افزودن میکرو دانه های نوع بتا نقش کمتری در کنترل پلی مورف ایفا می نماید، اما اندازه ذرات آلفا از نوع بتا کمی بزرگ تر است. همچنین با توجه به اینکه مقداری از محصول HMX در سوسپانسیون واکنش حل می شود، نتایج نشان می دهد که سرعت افزودن آب پایدارسازی (که به عنوان ضد حلال منجر به رسوب سریع محصول محلول می گردد)، نیز بر کنترل پلی مورف ها بی تأثیر است. نتایج بررسی های دیگر به منظور کنترل مستقیم تأثیر افزودن اندازه های درشت ($20 \pm 20 \mu m$) و ریز ($20 \mu m$) هسته های β -HMX بر کنترل پلی مورف HMX خام از نوع آلفا به نوع بتا، بازه فرایند و اندازه ذرات تولیدی، در جدول (۲) ارائه شده است. ملاحظه می گردد که با افزودن دانه های β -HMX در اندازه ها و مقادیر مناسب، تبدیلات پلی مورف امکان پذیر است. در کلیه موارد در ابتدای نیتراسیون DPT، با افزودن میکرو دانه ها، ساختارهای بلوری از حالت سوزنی شکل به صورت متقارن تر متمایل می شود. انتظار می رود در استفاده از اثر ذرات درشت دانه ها در تغییر پلی مورف مواد تولیدی، همیشه اندازه ذرات محصول تولیدی تا حد فراوانی بزرگ تر از هسته های اولیه باشد. اما در اینجا میانگین اندازه ذرات محصول HMX خام تولیدی از قاعده مذکور پیروی نمی کند. به طوری که استفاده از ذرات ریز و درشت، منجر به تولید محصول خام HMX با ذرات ریز می گردد. مطابق با جدول (۲)، شاید یکی از دلایل تغییر غیر چشمگیر زمان فیلتراسیون

شوند و با افزایش میانگین اندازه ذرات، به میزان تعجب آوری سرعت فرایند فیلتراسیون افزایش می‌یابد، اما پلی‌مورف ذرات هنوز آلفا است. شرایط مطلوب‌تر افزایش هسته‌ها، در ابتدای نیتراسیون مرحله دوم، یعنی ابتدای نیتراسیون DPT به HMX است که تبدیلات پلی‌مورف به‌طور کامل‌تر صورت می‌گیرد و شکل ذرات نیز کروی با دانه‌بندی زیر ۵۰ میکرون است، اما از بازده واکنش مقداری کاسته می‌شود.

جزئیات بیشتر بررسی‌های انجام‌شده در این بخش در جدول (۳) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با استفاده از میکرو دانه در ابتدای واکنش (مرحله B1) بازده واکنش تا حد قابل‌زیادی افت می‌کند و شکل ذرات نیز کروی از نوع پلی‌مورف بتا است. از طرف دیگر، در صورت استفاده از هسته‌های بتا در مرحله آخر و قبل از افزودن آب پایدارسازی (مرحله B4)، ذرات آلفا در اطراف میکرو دانه مجتمع می‌

جدول ۲- نتایج بررسی‌های افزودن ذرات β -HMX در شرایط مختلف واکنش تولید HMX از DPT.

شرایط آزمایش	مقدار ذرات β -HMX (g) در ۱۰۰ mL	بازده محصول تولیدی (%)	نوع پلی‌مورف محصول	اندازه ذرات HMX تولیدی (m μ)	زمان فرایند فیلتراسیون (ثانیه)
بدون افزایش دانه‌های β -HMX	-	۶۵	α -HMX	۲۰-۷۰	۲۲۵
تولید با افزودن میکرو ذرات β -HMX در مرحله ابتدای نیتراسیون (A1) و افزودن سریع آب	۰/۸۰	۵۷	β -HMX	۵-۳۰	۱۹۲
تولید با افزودن میکرو ذرات β -HMX در مرحله ابتدای نیتراسیون (A1) و افزودن آرام آب	۰/۸۰	۵۸	β -HMX	۵-۳۵	۱۸۹
تولید با افزودن ذرات درشت β -HMX در مرحله ابتدای نیتراسیون (A1)	۰/۸۰	۶۲	β -HMX	۵-۳۵	۱۷۶
تولید با افزودن میکرو ذرات β -HMX در مرحله نیمه زمان نیتراسیون (A2)	۰/۸۰	۵۹	β -HMX و α -HMX	۲۰-۴۵	۲۰۵
افزودن میکرو ذرات β -HMX در مرحله پایان نیتراسیون (A3)	۰/۸۰	۶۲	β -HMX و α -HMX	۲۵-۴۰	۲۱۰
بررسی تأثیر کاهش مقدار هسته‌های β -HMX اولیه در مرحله (A1)	۰/۶۵	۵۷	β -HMX	۵-۲۵	۱۷۹

جدول ۳- نتایج بررسی‌های افزودن میکرو دانه β -HMX در شرایط مختلف واکنش تولید HMX از هگزامین.

شرایط آزمایش	مقدار ذرات β -HMX استفاده شده برای (g) به ازای ۱۰۰ mL	بازده محصول تولیدی (%)	نوع پلی‌مورف محصول	اندازه ذرات HMX تولیدی (m μ)	زمان فرایند فیلتراسیون (ثانیه)
بدون افزودن میکرو دانه‌های β -HMX	-	۵۳	α -HMX	۱۰-۵۰	۸۰۰
در ابتدای مرحله نیتراسیون اول (B1)	۰/۹۰	۲۳	β -HMX	۵-۲۰	۲۶ (به دلیل بازده کم)
در شروع نیتراسیون دوم (B2)	۰/۹۰	۵۲	β -HMX	۵-۳۰	۴۵۴
در نیمه زمان نیتراسیون دوم (B3)	۰/۹۰	۴۹	α -HMX و β -HMX	۱۰-۴۰	۵۷۸
در پایان مرحله تولید (B4)	۰/۹۰	۵۴	α -HMX و β -HMX	۱۰-۵۰ و تجمع ذرات	۴۳

۴- نتیجه‌گیری

شکل به حالت کروی متمایل می‌شود. این امر تأثیر مثبتی بر کاهش زمان فیلتراسیون مواد HMX خام و بهبود کیفیت ایمنی آن، از جمله بهبود حساسیت به ضربه مواد خام خشک می‌شود. بررسی‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که استفاده از ذرات درشت یا ریزدانه‌های β -HMX، تأثیر زیادی بر درشتی یا ریزی ذرات HMX خام

نتایج این تحقیق به‌منظور کنترل مستقیم پلی‌مورف‌های HMX خام از نوع آلفا به نوع بتا نشان می‌دهد که این امر با افزودن میکرو دانه های β -HMX در اندازه‌ها و مقادیر مناسب در ابتدای مرحله دوم نیتراسیون، یعنی قبل از تشکیل و فوق اشباعیت HMX در محیط تولید، امکان‌پذیر است. به‌طوری‌که ساختارهای بلوری از حالت سوزنی

- [12] Achuthan, C. P.; Jose, C. I. "Studies on Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine (HMX) Polymorphism"; Propell., Explos., Pyrotech. 1990, 15, 271-275.
- [13] Ericsson, P.; Svensson, L.; Olsson, N. I.; Bergstrom, B. "Method in the Production of Crystalline Explosives"; US Patent 4,900,819, 1990.
- [14] Lee, P. L.; Wright, S. B.; Sims, G. E. "Purification of Cyclotetramethylene Tetranitramine."; US Patent 3,853,847 A, 1974.
- [15] Wright, S. B.; Sims, G. E. "Processing of HMX"; US Patent 3,133,054, 1964.
- [16] MIL-H-45444B "Military Specifications: HMX (Cyclo Tetramethylene Tetranitramine)"; 1992.
- [17] Teipel, U. "Energetic Materials: Particle Processing and Characterization"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [18] Levinthal, M. L. "Crystallization of Beta HMX from Nitric Acid"; US Patent 4,785,094, 1988.
- [19] Nyqvist, J. O.; Svensson, L.; Westling, L. "Crystallization Method for HMX and RDX"; US Patent 4,638,065, 1987.
- [20] Bernstein, J. "Polymorphism in Molecular Crystals"; Oxford University Press Inc, New York, 2008.
- [21] Beckmann, W. "Seeding the Desired Polymorph: Background, Possibilities, Limitations, and Case Studies"; Org. Process Res. Develop. 2000, 4, 372-383.
- [22] Voigt, H. W.; Strauss, B. "Process of Reducing Shock Sensitivity of Explosive Nitramine Compounds by Crystal Modification"; US Patent 5,099,008, 1988.
- [23] Duddu, R.; Dave, P. R. "Process and Compositions for Nitration of Nitric Acid at Elevated Temperatures to Form HNIW and Recovery of Gamma HNIW with High Yields and Purities and Crystallizations to Recover Epsilon HNIW Crystals"; US Patent 6,160,113, 2000.
- [24] Kim, K. J.; Kim, K. M. "Growth Kinetics in Seeded Cooling Crystallization of 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One in Water-N-methylpyrrolidone"; Powder Technol. 2002, 122, 46-53.
- [25] Mullin, J. W. "Crystallization"; Oxford, Fourth Edition 2001.
- [26] Scheel, H. J.; Capper, P. "Crystal Growth Technology"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [27] Dhanaraj, G.; Byrappa, K.; Prasad, V.; Dudley, M. "Handbook of Crystal Growth"; Springer, 2009.
- [28] Ter Horst, J. H.; Kramer, H. J. M.; Van Rosmalen, G. M.; Jansens, P. J. "Molecular Modelling of the Crystallization of Polymorphs. Part I: The Morphology of HMX Polymorphs"; J. Cryst. Growth 2002, 237-239, 2215-2220.
- [29] Kitamura, M. "Controlling Factors and Mechanism of Polymorphic Crystallization"; Cryst. Growth Des. 2004, 7, 1153-1159.

اصلاح شده ندارد و محصول نهایی همیشه ریز و اندازه ذرات آن کمتر از ۵۰ میکرون است. به طور کلی به نظر می‌رسد که استفاده از میکرو دانه‌ها ایده جالبی برای بهبود کیفیت HMX خام در جهت کنترل تشکیل پلی‌مورف و مورفولوژی ایمن و پایدار β -HMX و کاهش زمان فیلتراسیون است و با این تغییر کارایی فرایندهای کریستالیزاسیون HMX برای تبدیلات پلی‌مورف محصول خام از نوع استاندارد آلفا به بتا بهتر محقق می‌شود و شرایط ایمن‌تری برای انتقال و جابه‌جایی مواد خام به وجود می‌آید.

مراجع

- [1] Das, S.; Raut, V. D.; Gawande, N. M.; Khopade, R. S.; Narasimhan, V. L. "Studies on Yield Improvement of High Melting Explosive (HMX)"; Indian J. Chem. Technol. 2006, 13, 404-410.
- [2] Bachmann, W. E.; Horton, W. J.; Jenner, E. L. "Cyclic and Linear Nitramines Formed by Nitrolysis of Hexamine"; J. Am. Chem. Soc. 1951, 6, 2769-2773.
- [3] Agawal, J. P.; Hodgson, R. D. "Organic Chemistry of Explosives"; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2007.
- [4] Liu, X.; Lu, M.; Yu, X. "Improved Preparation of 3,7-Dinitro-1,3,5,7-Tetraazabicyclo[3,3,1] Nonane (DPT) from Urea"; J. Iran. Chem. Res. 2010, 3, 133-139.
- [5] Radhakrishnan, S.; Talawar, M. B.; Venugopalan, S. "Synthesis, Characterization and Thermolysis Studies on 3,7-Dinitro-1,3,5,7-Tetraazabicyclo[3,3,1]Nonane (DPT): A Key Precursor in the Synthesis of Most Powerful Benchmark Energetic Materials (RDX/HMX) of Today"; J. Hazard. Mater. 2008, 152, 1317-1324.
- [6] He, Zh.; Luo, J.; Lü, Ch. "Synthesis of HMX via Nitrolysis of DPT Catalyzed by Acidic Ionic Liquids"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2011, 8, 83-91.
- [7] Radhakrishnan, S.; Sunil Kumar, K.; Soman, T.; Narasimhan, V. L. "Comparative Study on the Role of DPT on the Formation of HMX in Semi-Batch and Continuous Process"; J. Energ. Mater. 2008, 26, 102-114.
- [8] Hua, Q.; Dabin, L.; Chunxu, L. "An Efficient Synthesis of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetraazacyclooctane (HMX) by Ultrasonic Irradiation in Ionic Liquid"; Lett. Org. Chem. 2011, 8, 184-187.
- [9] Lukasavage, W. J. "HMX Compositions and Processes for Their Preparation"; US Patent 6,194,571, 2001.
- [10] Bayat, Y.; Ahari Mostafavi, M. M. "Silica Sulfuric Acid/HNO₃ as a Novel Heterogeneous System for the Nitrolysis of DADN to HMX under Mild Conditions"; Bull. Korean Chem. Soc. 2012, 33, 3551-3553.
- [11] Miller, G. R.; Garroway, A. N. "A Review of the Crystal Structures of Common Explosives, Part I: RDX, HMX, TNT, PETN, and Tetryl"; Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375-5320, 2001.