

بررسی روش‌های تهیه و آنالیز شکل‌های مختلف بلورین CL-20

یداله بیات^{۱*}، زهرا فولادگر^۲

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

(تاریخ وصول: ۸۹/۱۲/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۳)

چکیده

پلی‌مورفیزم توانایی ماده‌ی جامد در دارا بودن بیش از یک ساختار کریستالی متفاوت است. در پلی‌مورف‌های متفاوت نظم اتم‌ها در هر واحد سلولی متفاوت است که این موضوع می‌تواند یک اثر عمیق روی خواص نهایی ترکیب متبلور شده بگذارد با توجه به این موضوع که یکی از مسائل اساسی در مواد پرانرژی تکرارپذیری عملکرد و کارایی ترکیب یا سیستم طراحی شده می‌باشد این تکرارپذیری با تبدیل‌های پلی‌مورفی می‌تواند به خطر بیفتد. از این رو پلی‌مورفیزم در بین ترکیبات زیادی که به عنوان مواد پرانرژی به کار می‌روند بسیار مورد توجه واقع شده است. گروه‌های نیترو روی اتم‌های نیتروژن در مولکول CL-20 می‌توانند آرایش فضایی متفاوتی داشته باشند که بسته به نحوه قرارگیری آن‌ها در شبکه کریستالی CL-20 فرم‌های بلوری مختلفی را ایجاد می‌کنند. در شرایط معمولی ۴ ساختار کریستالی ($\epsilon, \eta, \beta, \alpha$) برای CL-20 گزارش شده است، که این فرم‌های بلوری حساسیت و دانسیته متفاوتی دارند و فرم ϵ به دلیل داشتن دانسیته بیشتر و حساسیت کمتر برای مصارف نظامی مناسب‌تر می‌باشد. در این مقاله روش‌های مختلف تهیه پلی‌مورف‌های CL-20 و آنالیز فرم‌های بلوری آن با استفاده از تکنیک‌های اسپکتروسکوپی رامان، FTIR، UV، X-ray و XRD مورد بررسی قرار می‌گیرد

واژه‌های کلیدی: فرم‌های بلوری، ساختار کریستالی، CL-20، اسپکتروسکوپی رامان، FTIR، فرم‌های بلوری.

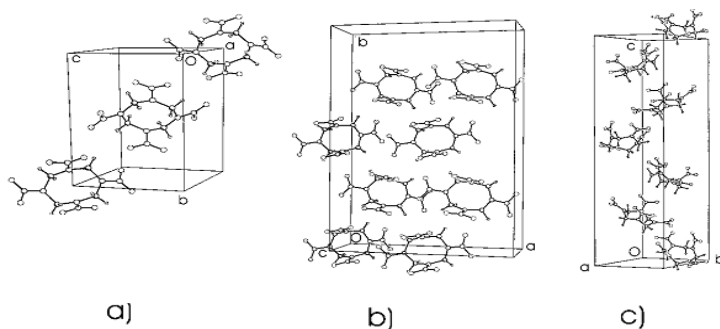
۱ - مقدمه

مجموعه‌ی منحصر به فرد ساختارهای کریستالی ترکیب داده شده را پلی‌مورف‌های آن ترکیب می‌نامند و تبدیلاتی که بین ساختارهای کریستالی با ترکیب شیمیایی یکسان رخ می‌دهد را تبدیلات پلی‌مورفی می‌نامند.

پلی‌مورفیزم یک واژه یونانی است که از دو قسمت (poly=many و morph=form) تشکیل شده است و به معنای توانایی ماده‌ی جامد است که بتواند به بیش از یک ساختار کریستالی متفاوت متبلور شود.

۱- دانشیار

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد



شکل ۱- پلی‌مورف‌های HMX (a: β (b. α (c. δ [۳].

جدول ۱- خواص فیزیکی کانفورمرهای HMX [۴،۱].

δ	γ	α	β	خاصیت فیزیکی
۱۵۶	۱۵۶	۱۱۵-۱۵۶	دمای محیط تا ۱۱۵	ناحیه پایداری (C)
۲۸۱/۱۵-۲۸۰	۲۸۰-۲۷۸	۲۵۷-۲۵۶	۲۴۷-۲۴۶	نقطه ذوب (C) (با حرارت دهی وسیع)
۱/۱۰	۱/۳۰	۵/۱۵	۱/۳۰	حساسیت به ضربه (ارتفاع/kg)
۱/۷۲	۱/۸۲	۱/۸۷	۱/۹۶	دانسیته (g/cm^3)
ناپایدار	نیمه پایدار	نیمه پایدار	پایدار	پایداری شکل کریستالی (در دمای محیط)

بیفتند. از این رو پلی‌مورفیسم در بین ترکیبات زیادی که به عنوان مواد پرانرژی به کار می‌روند بسیار مورد توجه واقع شده است [۲].

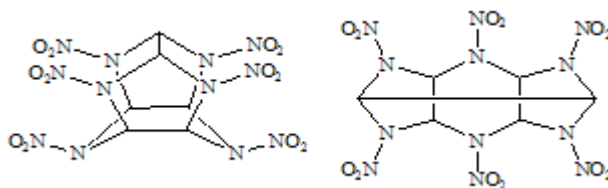
۲- معرفی ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزا نیترو ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزا آزاتتراسیکلو [۵، ۵، ۰، ۰، ۳، ۱۱، ۰، ۵، ۹]

دودکان (CL-20)

ترکیب ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزا نیترو ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزا آزاتتراسیکلو [۵، ۵، ۰، ۰، ۳، ۱۱، ۰، ۵، ۹] دودکان ویا HNIW یک ماده پرانرژی با ساختار قفسی می‌باشد که به CL-20 معروف است (شکل ۲) و تا این زمان به عنوان قوی‌ترین ماده منفجره معرفی شده است [۳ و ۱]. این ترکیب اولین بار در سال ۱۹۸۶ توسط نیلسن در مرکز جنگ افزار هوا دریایی آمریکا در چابنا لیک کالیفرنیا (N.A.W.C) ساخته شد و در حال حاضر قوی‌ترین ماده منفجره غیرهسته‌ای (سرعت انفجار ۹۳۸۰ متر بر ثانیه و گرمای تشکیل ۴۱۰ کیلوژول بر مول) می‌باشد.

به عنوان مثال: ترکیب کربنات کلسیم یک ترکیب دوریخت^۱ (دو فرم) است که به دو صورت کلیست^۲ و اورگنیت^۳ کریستالیزه می‌شود. در پلی‌مورف‌های متفاوت نظم اتم‌ها در هر واحد سلولی متفاوت است که این موضوع می‌تواند یک اثر عمیق روی خواص نهایی ترکیب متبلور شده بگذارد [۱]. در مواد پرانرژی نوع فرم بلوری می‌تواند روی حساسیت، سرعت انفجار، دانسیته و سایر فاکتورهای مربوطه تأثیر گذار باشد. به عنوان مثال سیکلوتترا متیلن ترانیترا مین که به HMX معروف است و در حال حاضر یکی از قوی‌ترین مواد منفجره می‌باشد دارای چهار پلی‌مورف α ، β ، δ ، γ شناخته شده است. همان گونه که در شکل شماره ۱ مشهود است نظم اتم‌ها در هر واحد سلولی در پلی‌مورف‌های مختلف متفاوت است که تأثیر این موضوع بر خواص نهایی ترکیب HMX مانند دانسیته، نقطه ذوب، حساسیت برخورد و غیره متفاوت می‌باشد (جدول شماره ۱). لازم به ذکر است که از جمله الزامات اساسی در مواد پر انرژی تکرارپذیری عملکرد آن‌ها است به گونه‌ای که این تکرارپذیری با تبدیل‌های پلی‌مورفی می‌تواند به خطر

1- dimorphous
2- calsite
3- organite



شکل ۲- ساختار CL-20 [۷].

(α , β , γ , ϵ) می‌باشد که حساسیت و دانسیته آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. فاز β ساختارهای سوزنی یا منشورهای کلفت و کوتاه و بی‌رنگ دارد، گروه فضایی آن Pb21a و اورتورومبیک بوده و به دلیل پایداری کمی که دارد تبدیل‌های متقاطع پلی‌مورفی انجام می‌دهد. حال آن که فاز ϵ مونوکلینیک بوده، گروه فضایی آن p21/c می‌باشد و از نظر ترمودینامیک بسیار پایدار است. α و γ هم کانفورماسیون^۲ مولکولی یکسانی (شکل ۳) دارند و تفاوت آن‌ها در واحد سلولی می‌باشد. فاز α ارتورومبیک با گروه فضایی pbca و فاز γ مونوکلینیک با گروه فضایی p21/c است [۸ و ۹]. کریستال‌های فرم α به صورت منشورهای لوزی شکل و بی‌رنگ است. (در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی مؤید همین مطالب می‌باشند) در واقع فرم α دارای کریستال‌های با حفره خالی در وسط است و مولکول‌های آب درون این حفره‌ها قرار می‌گیرد [۲ و ۱۰]. به عبارت دیگر شبکه‌ی کریستالی α با افزودن آب به واحد سلولی پایدار می‌شود به طوری که حفره‌های شبکه‌ی α از ۱۷ تا ۵۰ درصد توسط مولکول‌های آب اشغال می‌شوند که همین مسئله منجر به افزایش پایداری فرم α می‌گردد [۸]. البته قابل ذکر است که فرم بلوری α که کاملاً بدون آب باشد به طور مستقیم تهیه نشده است. یکی از پارامترهای مهم و مؤثر در قدرت انفجاری یک ماده دانسیته آن می‌باشد که هر چه دانسیته یک ترکیب بیشتر باشد عملکرد آن ماده پُر انرژی بیشتر است. کریستال‌های فرم α به صورت خشک دارای دانسیته $1/961 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ می‌باشد. فرم β به صورت خشک از کریستالیزاسیون در حلال بنزن بدست می‌آید و دانسیته آن $1/985 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ می‌باشد. با حرارت دادن فرم β میان دو صفحه نازک شیشه‌ای (زیرمیکروسکوپ) فرم γ با دانسیته $1/916 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ حاصل می‌شود. دمای این تبدیل C ۱۸۵ می‌باشد که با ادامه دادن حرارت تا بالای C ۱۸۵ فرم ϵ بدست می‌آید.

CL-20 هم اکنون در مقیاس نیمه صنعتی توسط شرکت آمریکایی تیوکول و یک شرکت فرانسوی^۱ در دو مقیاس درشت (با قطر 200μ) و ریز (با قطر 8μ) تولید می‌گردد. ساختار قفسی متراکم CL-20 در دانسیته بلوری بالای آن ($2/04 \text{ g/cm}^3$) منعکس شده است از جمله کاربردهای بالقوه CL-20 شامل کمک پرتابه موشک‌های استراتژیک یا موشک اندازه‌ای فضایی و در سرچنگی‌های بسیار مهلک برای سلاح‌های هوشمند و سبک می‌باشد [۲]. CL-20 در مقایسه با RDX و HMX که به ترتیب ۳ و ۴ گروه نیترو دارند دارای شش گروه نیترو می‌باشد که باعث شده دانسیته، سرعت انفجار و فشار انفجار آن ۵ تا ۸ درصد و قدرت انفجار آن بیش از ۱۴٪ نسبت به HMX بالاتر باشد [۵]. این ترکیب در آب، حلال‌های آروماتیک و هالوژن دار غیرقابل حل است و در آب جوش و محلول نیتریک اسید قابل نوبلور کردن است [۶]. CL-20 به دلیل پُرانرژی بودن، هنگام سوختن و تجزیه شدن انرژی زیادی آزاد می‌کند و کاندیدای مناسبی برای افزایش عملکرد موشک‌ها، راکت‌ها و مواد منفجره می‌باشد. [۲].

۳- انواع فرم‌های بلوری در CL-20

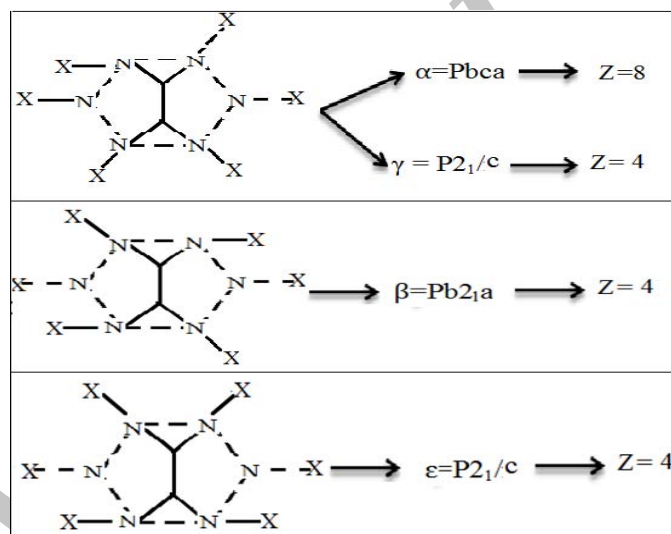
همان گونه که در شکل ۲ مشاهده شد در ساختار مولکولی CL-20 شش گروه نیترو در موقعیت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ قرار گرفته است که با پل‌های نیتروژنی به ساختار قفسی CL-20 متصل شده‌اند. عواملی چون ۱- جهت‌های فضایی اندو و اگزو در گروه‌های نیترو ۲- ارتباط این گروه‌ها با حلقه‌های ۵ و ۶ عضوی ۳- تفاوت در فشردگی شبکه‌ی کریستالی ترکیب CL-20 و ۴- تعداد مولکول‌های موجود در هر شبکه کریستالی، چهار پلی‌مورف را در دما و شرایط محیط برای ترکیب CL-20 به وجود آورده است (جدول ۲). در واقع CL-20 نیز مانند HMX در دما و شرایط محیط دارای چهار فرم بلوری

داشته و از نظر ترمودینامیکی و مکانیکی پایدارترین است که دلیل آن کانفورماسیون مولکولی کاملاً متقارن آن می‌باشد که بهترین دانسیته، حلالیت و پایداری حرارتی را نسبت به سایر فرم‌های بلوری (α و β و γ) ایجاد می‌کند [۱۱].

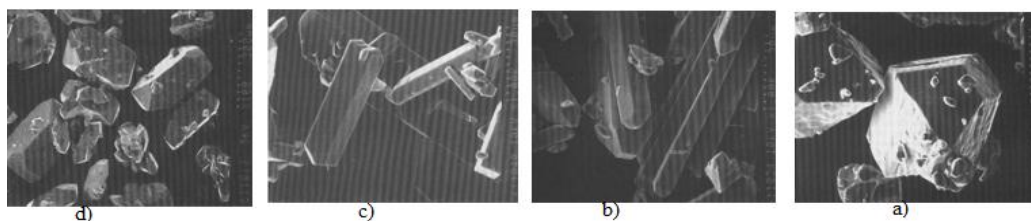
فرم ϵ دارای دانسیته (g/cm^3) ۲/۰۴۴ است. پس ترتیب دانسیته فرم‌های بلورین مختلف به صورت $\epsilon < \beta < \alpha < \gamma$ می‌باشد. و ترتیب پایداری حرارتی آنها به صورت $\epsilon < \gamma < \alpha < \beta$ است [۲] که همان گونه که دیده می‌شود از بین ۴ فرم بلوری فرم ϵ بیشترین دانسیته را

جدول ۲- زاویه‌های خمش خروج از صفحه حلقه‌های ۵ و ۶ عضوی [۸].

Polymorph	5-membered ring bend angles [°] ^(a)				6-membered ring bend angles [°] ^(a)			
	endo-		exo-		endo-		exo-	
Alpha ^(b)	N-2	43.3	N-6	31.9	N-4	22.4	N-10	26.7
	N-12	23.3						
	N-8	38.2						
Beta	N-2	35.6	N-12	34.0	N-4	23.0	N-10	14.8
	N-8	37.2	N-6	31.9	N-4	15.2	N-10	36.7
Gamma	N-2	39.8	N-6	27.4	N-4	15.2	N-10	36.7
	N-12	36.1						
Epsilon	N-8	49.5						
	N-2	39.5	N-6	30.4	N-4	1.9	N-10	23.8
	N-12	39.8	N-8	32.7				



شکل ۳- وضعیت قرارگیری پلی‌مورف‌های CL-20 در فضا [۸].



شکل ۴- عکس SEM پلی‌مورف‌های مختلف CL-20 (a) پلی‌مورف α و (b) پلی‌مورف β ، (c) پلی‌مورف γ ، (d) پلی‌مورف ϵ [۸].

۴- حلالیت CL-20

یکی از ملاک‌های اصلی برای تهیه کریستال‌های مختلف انتخاب حلال است. انتخاب ضعیف و نامناسب حلال می‌تواند روی بازده کریستال بدست آمده در طی فرآیند و بر روی جداسازی آن کریستال تأثیرگذار باشد. به طور کلی از جمله فاکتورهایی که روی حلالیت یک ترکیب می‌تواند مؤثر باشد عبارتند از: (۱) خود حل شونده و حلال (از نظر اندازه و قطبی بودن) (۲) وزن مولکولی (۳) دما و (۴) فشار [۱۲]. مطالعات صورت گرفته توسط هولتز و همکارانش بر روی حلالیت CL-20، نشان می‌دهد که حلالیت آن در حلال‌های کربونیل دار نظیر کتون‌ها، استرها و آمیدها، خوب و در حلال‌هایی نظیر الکل‌ها، اترها و نیترو آلکان‌ها کم و در هیدروکربن‌ها، هیدروکربن‌های هالوژن دار و آب ناچیز (نامحلول) می‌باشد. جدول ۳- حلالیت CL-20-ε در شش حلال مختلف را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج جدول حلالیت CL-20-ε در استون و اتیل استات به دما بستگی ندارد.

جدول ۳- وابستگی حلالیت CL-20-ε در شش حلال به دما [۲]

حلال	حلالیت $f(T, ^\circ C) = (g/100ml)$
استون	۷۴/۸
اتانول	$0.778 - 0.021T + 0.004T^2$
اتیل استات	۴۰/۶
اتیلن گلیکول	$1/30 - 0.027T + 0.005T^2$
متیلن کلرید	۰/۰۴۳
آب	۰/۰۰۵

۴-۱- تأثیر حلالیت بر تبدیل‌های پلی مورفی

مطالعات انجام گرفته بر روی اثرات حلال بر تبدیل‌های فازی CL-20 نشان می‌دهد که حلال‌های هیدروکسیل دار (مانند الکل‌ها، آب،...) ترجیحاً منجر به پایداری فاز α می‌شوند که به طور چشمگیری در دمای محیط این فاز به آرامی به پایدارترین پلی مورف یعنی ε تبدیل می‌شود. برای فازهای مختلف CL-20 دو پایداری فازی ذکر شده است. اول: $\beta < \alpha < \gamma < \epsilon$ که توسط کان^۱ پیش بینی‌های محاسباتی مطرح

شده است [۱۳]. دوم: $\gamma > \beta > \alpha\text{-dry} > \epsilon > \alpha\text{-Hydrate}$ که توسط یی^۲ مطرح شده است [۱۴]. مخلوط‌های حاوی پلی مورف‌های γ/ε وقتی به مدت یک هفته در حلال بیس (۲ فلئورو - ۲،۲ دی نیترواتیل) فرمال (FEFO) حرارت می‌بیند، کریستال‌های فاز γ در Cx ۷۰ و فاز ε در دمای Cx ۶۰ در حضور سایر پلی مورف‌ها رشد پیدا می‌کنند که این خود نشان می‌دهد تبدیل فازی $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ وجود دارد [۸]. مطالعات نشان داده که تبدیل‌های فازی $\alpha \leftrightarrow \beta$ و $\gamma \leftrightarrow \beta$ نیز تحت خلأ (۲۰ mmHg) در دماهای پایین تر وجود دارد. در جدول ۴ اثرات حلال‌های مختلف بر روی تبدیل فازی نشان داده شده است که در انتخاب حلال بسیار به ما کمک می‌کند. به عنوان مثال فاز β خشک حتی بعد از ۱۰ روز در دمای Cx ۵۵ (در آن خلأ) نمی‌تواند به فاز α تبدیل شود. در حالی که اگر محیط رطوبت داشته باشد در همان دما فاز β به α- هیدرات تبدیل می‌گردد. در دماهای بالاتر (Cx ۴۲ و Cx ۵۵) در حلال FEFO فاز β می‌تواند به فاز γ تبدیل شود. در این حلال در دمای پایین انرژی کافی برای این تبدیل فاز وجود ندارد. به عنوان مثال در دمای Cx ۳۸ حتی بعد از گذشت زمان به همان صورت فاز β باقی می‌ماند. در حالیکه اگر حلال FEFO با حلال ۱- بوتانول تعویض شود در همین دما فاز β به فاز γ می‌تواند تبدیل گردد که در این حالت ممکن است از فاز حد واسط α عبور کند یعنی ابتدا $\alpha \leftrightarrow \beta$ تبدیل می‌شود و سپس $\gamma \leftrightarrow \alpha$ تبدیل می‌گردد. پلیمر پلی کاپرولاکتون تری ال همچون حلال FEFO ویسکوز بوده و فشار بخار پایینی دارد و به دلیل وجود گروه‌های OH زیادی که دارد منجر به تشکیل فاز α می‌شود و تبدیلات در این حلال به جای اینکه به صورت $\gamma \leftrightarrow \beta$ باشد به صورت $\beta \leftrightarrow \alpha \leftrightarrow \gamma$ می‌باشد. در زمانیکه حلال خشک است هیچ تبدیل فازی وجود ندارد و با افزودن آب به محیط حتی در زمان کم و دمای پایین تر تبدیل فازی $(H_2O)_n \alpha \leftrightarrow \beta$ مشاهده می‌شود [۸]. حلال‌هایی که در تبدیل فازی $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ بررسی شدند حلال‌های زایلن، بنزن و ایزوپروپانول بودند که مطالعات بر روی آن‌ها در دماهای پایین و بالا مورد بررسی قرار گرفته است که انتخاب دمای بیشینه به ۲ عامل سرعت تجزیه شدن ترکیب در آن دما و حلال وابسته است.

جدول ۴- اثرات حلال‌های مختلف بر روی تبدیل فاز [۸].

حلال	دما °C	مدت زمان گرم کردن (روز)	پلی مورف نهایی
بدون حلال	۵۵	۱۰	β
FEFO	۵۵	۴	γ
FEFO	۴۲	۵	γ
FEFO	۳۸	۴	β
۱ بوتانول	۳۸	۴	γ
پلیمریلی کاپرولاکتون تری ال (خشک)	۴۰	۴	β
پلیمریلی کاپرولاکتون تری ال (خشک)	۳۸	۱۰	$\beta + \alpha$
پلیمریلی کاپرولاکتون تری ال (خیس)	۳۷	۷	α

توسط محققین اثرات حلال برای کامل شدن تعادل تبدیل فاز $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ نیز مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه مخلوط‌های γ/ε به عنوان تابعی از دما نشان دادند که ε در دمای $C \pm 1$ تا 64 فاز پایدارتر بوده و در دماهای بالاتر فاز γ پایدارتر می‌باشد. که این مسئله تبدیل فاز $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ را نشان داده و نتایج حاصل از آن با دانسیته پلی مورف‌ها $\varepsilon < \beta < \alpha < \gamma$ همخوانی دارد. بدین صورت که پلی مورف با چگالی کمتر در دماهای بالاتر پایدارتر است. لازم به ذکر است که تبدیل فاز $\gamma \leftarrow \varepsilon$ در دمای C تا 64 در مقایسه با تبدیل برگشت پذیر آن در دمای بالاتر آهسته‌تر می‌باشد. بررسی‌های نهایی نیز نشان داد که پایداری ترمودینامیکی پلی مورف‌های CL-20 با نظریه‌ی کان هماهنگی دارد [۸].

۵- روش‌های تهیه فرم‌های بلوری CL-20

در این قسمت سعی گردیده است کلیه روش‌های ارائه شده در مقالات و مراجع معتبر کنونی و قابل استفاده در راستای تهیه فرم‌های مختلف بلورین ترکیب CL-20 ذکر گردد.

۵-۱- کریستالیزاسیون

برای تهیه فرم‌های بلوری CL-20 روش‌های متفاوتی وجود دارد اما از بین آن‌ها روشی مناسب‌تر است که بیشترین ناخالصی به خصوص ناخالصی‌های اسیدی را از کریستال‌ها بزدايد. چون وجود ناخالصی سبب افزایش حساسیت می‌گردد. لازم به ذکر است که مواد پر انرژی

پایداری کمی دارند و باید از دماهای بالا اجتناب کرد. که یکی از بهترین روش‌هایی که در آن از دماهای بالا استفاده نمی‌شود همین روش‌های کریستالیزاسیون می‌باشد. هدف از کریستالیزاسیون در این جا خالص سازی، تنظیم دانه بندی و بدست آوردن فرم‌های بلورین مختلف CL-20 می‌باشد، خلوص ماده، نوع ناخالصی، نوع بلور، مورفولوژی، کیفیت کریستال‌ها و میزان نقص بلور می‌توانند روی حساسیت کریستال‌ها بسیار مؤثر باشند. این پارامترها در فرآیند کریستالیزاسیون بهینه می‌شوند. بنابراین کریستالیزاسیون می‌تواند بر کیفیت کریستال‌ها و نهایتاً حساسیت و قدرت انفجاری کریستال‌ها بسیار مؤثر باشد [۲]. به طور کلی تکنیک‌های کریستالیزاسیون متداول عبارتند از [۴]: ۱- کریستالیزاسیون مذاب ۲- کریستالیزاسیون سردکردن (سرمايشی یا تبریدی) ۳- کریستالیزاسیون تبخیر ۴- کریستالیزاسیون رسوبی (یا حلال - ضد حلال).

که از بین این روش‌ها کریستالیزاسیون حلال - ضد حلال نسبت به سایر روش‌های کریستالیزاسیون ارجحیت دارد چون در دمای کمتری انجام می‌شود (دمای محیط) [۲]. در این روش CL-20 را در یک حلال مناسب حل کرده و با استفاده از یک ضد حلال آن را رسوب می‌دهند [۱۵]. لازم به ذکر است که خواص عمومی ضد حلال مناسب عبارت است از: ۱- حلالیت در ضد حلال باید خیلی کمتر از ۱٪ وزنی - حجمی باشد. ۲- اختلاف دمای جوش خوبی با حلال داشته باشد (حدوداً C تا 20) ۳- به حدی فرار نباشد که در طی فرآیند مقدار زیادی از آن از دست برود [۱۶].

۵-۲- بررسی مکانیسم تأثیر ضد حلال‌های مختلف بر نوع فرم بلوری کریستالیزه شده

قطبیت مولکول‌های ضد حلال نقش مهمی را در فرآیند کریستالیزاسیون بازی می‌کند و با استفاده از ضد حلال‌های مختلف می‌توان فرم‌های بلوری مختلف CL-20 را کریستالیزه کرد. از جمله مواردی که به عنوان ضد حلال می‌توان استفاده کرد عبارتند از: سیکلوهگزان، ایزواکتان، پترولیم اتر، تولوئن، کلروفرم، اتیل الکل، تری اتیلن گلیکول. در روش حلال- ضد حلال در مرحله‌ی اول مولکول حلال روی سطح عامل حل شدنی جذب می‌شود و سپس مولکول حلال جذب فاز آبی می‌شود.

بلوری از حالت α -CL-20 به ϵ -CL-20 که ساختاری منظم (غیرقطبی) دارد تبدیل گردد که در این حالت فرم بلوری ϵ -CL-20 در حضور ضد حلال با قطبیت پایین حاصل می‌شود. اگر ضد حلال قطبی باشد یعنی ممان دوقطبی بالایی داشته باشد، مولکول‌های ضد حلال، α -CL-20 نامتقارن را جذب کرده و سپس هسته زایی برای α -CL-20 رخ می‌دهد [۱۷]. نتایج کامل تر و خلاصه شده را در جدول ۵ می‌توان مشاهده نمود.

به عنوان مثال اگر ماده اولیه ترکیب α -CL-20 باشد پس از آن که در حلال حل شد محلول حاصل را قطره قطره به ضدحلال اضافه می‌کنند. مولکول‌های CL-20 سریعاً در ضدحلال متفرق شده و بین مولکول‌های ضدحلال احاطه می‌شود. در شرایطی که ضد حلال غیرقطبی باشد مانند سیکلو هگزان، ایزواکتان و تتراکلریدکربن هیچ برهم کنشی بین مولکول‌های ضد حلال با α -CL-20 که ساختار نامنظم (قطبی) دارد رخ نمی‌دهد. تا آن جا که باعث می‌شود فرم

جدول ۵- تأثیر ضد حلال‌های مختلف بر نوع فرم بلوری کریستالیزه شده [۱۵].

Solution of HNIW	non-solvent	dipole moment	crystal modification of HNIW
HNIW in E.A.	petroleum ether	--	ϵ - modification
HNIW in acetone	petroleum ether	--	ϵ - modification
HNIW in E.A.	petroleum ether	--	ϵ - modification
HNIW in E.A.	Isooctane	0	ϵ - modification
HNIW in E.A.	cyclohexane	0	ϵ - modification
HNIW in acetone	Toluene	0.39	ϵ - modification
HNIW in E.A.	trichloromethane	1.55	mixture of α , ϵ - modification
HNIW in acetone	petroleum ether	--	ϵ - modification
HNIW in acetone	Toluene	0	ϵ - modification
HNIW in acetone	cyclohexane	0	ϵ - modification
HNIW in E.A.	tetrachloromethane	0	ϵ - modification
HNIW in E.A.	ethyl alcohol.	1.68	mixture of α , ϵ - modification HNIW in E.A.
HNIW in E.A.	triethylene glycol	5.0	α - modification

Note: E.A. - ethyl acetate

رسوب ایجاد شده را صاف کرده و خشک می‌گردد. این نمونه برای تست‌های پایداری حرارتی مناسب می‌باشد [۱۵].

روش دوم (ضد حلال تولوئن):

ابتدا CL-20 را در اتیل استات آبدار حل کرده و سپس pH فاز آبی دقیقاً تعیین می‌شود چون وجود ناخالصی اسیدی در کریستال‌های CL-20 سبب افزایش حساسیت به ضربه و اصطکاک آن می‌شود. در این فرآیند که از CL-20 مرطوب استفاده شده از یک باز برای خنثی کردن محلول حاوی CL-20 استفاده می‌شود.

۳-۵- روش‌های مختلف برای تهیه فرم بلوری ϵ -CL-20

۳-۵-۱- استفاده از کریستالیزاسیون حلال - ضد حلال برای

تهیه فرم بلوری ϵ -CL-20

روش اول (ضد حلال هپتان):

ترکیب CL-20 خام را درون اتیل استات حل کرده و سپس ضمن همزدن، ۳ برابر حجمی هپتان به آرامی به آن اضافه می‌شود تا رسوب ایجاد شود. اضافه کردن مقداری کریستال‌های ϵ -CL-20 قبل از شروع رسوب دادن، تشکیل پلی‌مورف مورد نظر را تسریع می‌کند.

هسته‌های اولیه اضافه شده معمولاً بین ۱ تا ۳ درصد کریستال‌های تولید شده خواهد بود [۲ و ۱۸].

روش چهارم (ضد حلال نیترات استرها با استفاده از روش حلال - ضد حلال تبخیری):

در این روش CL-20 را در اتیل استات حل کرده و از یک نیترات استر به عنوان ضد حلال استفاده می‌شود. نیترات استر می‌تواند پلی گلیسیدیل نیترات یا تری اتیلن گلیکول دی نیترات باشد. برای شروع کریستالیزاسیون CL-20 به عنوان ایجاد کننده هسته‌های اولیه استفاده می‌شود. سپس حلال تحت خلأ تبخیر می‌گردد، کریستال‌های تهیه شده با این روش کم‌ترین نقص بلور و در نتیجه حساسیت کمتری خواهند داشت. نسبت نیترات استر به CL-20 حدود ۱ : ۵ تا ۱ : ۸ می‌باشد اگر مقدار ضدحلال به CL-20 کمتر از ۱ : ۴ باشد نقص بلوری خواهیم داشت. اندازه متوسط دانه‌هایی که به عنوان هسته‌های اولیه به کار می‌روند حدود ۲ میکرون می‌باشد، با پایین نگه داشتن دما از سرعت زیاد کریستالیزاسیون جلوگیری می‌شود. سرعت زیاد کریستالیزاسیون سبب تولید پلی‌مورف‌های مختلف CL-20 می‌گردد. سرعت همزن نیز روی نقص بلور اثر دارد و باید از سرعت‌های کم همزن استفاده کرد. به جای افزایش اولیه می‌توان محلول را مدتی در پایین‌تر از فوق اشباع نگه داشت. برای این کار کمی از محلول را تقطیر کرده و مدتی در این حالت نگهداری می‌شود تا هسته‌زایی انجام گیرد و سپس حلال تقطیر می‌گردد [۱۹].

۵-۳-۲- استفاده از روش تک ظرف^۱ برای تهیه فرم بلوری CL-20-ε

در روش‌های کریستالیزاسیون از جمله روش حلال - ضد حلال، مواردی از قبیل چگونگی بازیابی حلال‌های آلی استفاده شده در تغییر فرم بلوری و چگونگی رو به رو شدن با نیترولیز محصولات از قبیل فیلتراسیون و خشک کردن هم باید بررسی شود که عملکرد آن‌ها پیچیده و خطرناک است. اخیراً یک روش تک ظرف در سنتز به کار گرفته می‌شود. در بررسی‌های جدید توانسته‌اند با روش تک ظرف ، CL-20-ε را از تتراستیل دی فرمیل هگزا آزابیزورتریتان (TADFIW) در اسید نیتریک غلیظ با بازده و خلوص بالایی تهیه کنند. در این

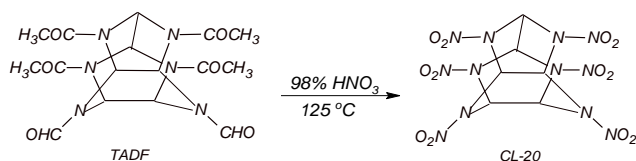
بنابر این برای تنظیم pH به بالای ۷ به آن یکی از بازهای KOH، NaOH، Na₂CO₃، NaHCO₃، K₂CO₃ اضافه می‌شود. و سپس به کمک تقطیر آب آن را خارج می‌گردد. با افزایش یک ضدحلال که در این جا تولوئن می‌باشد به اتیل استات خشک کریستال‌های CL-20-ε تولید خواهند شد. نسبت ضد حلال به CL-20 حدود ۱ : ۵ تا ۱ : ۸ می‌باشد. ضد حلال‌های اضافه شده شامل هگزان، سیکلو هگزان، هپتان، اکتان، بنزن، تولوئن، زایلن، روغن‌های معدنی، پترولیوم اتر و لیگروئین می‌باشند البته از حلال‌هایی باقطبیت کم از جمله استرها، کتون‌ها، متیل استات، اترهای حلقوی، بوتیل استات، THF و MEK نیز می‌توان استفاده کرد. اما از بین حلال‌های فوق اتیل استات بهترین حلال است. نسبت آب اضافه شده به CL-20 (در مرحله کریستالیزاسیون) حدود ۷ به ۱ تا ۳ مناسب می‌باشد که اگر مقدار آب بیش از این مقدار باشد فرم کریستالی CL-20-α بدست می‌آید [۱۶ و ۱۸].

روش سوم (ضد حلال تولوئن با استفاده از روش حلال - ضد حلال تبخیری):

در این روش ابتدا CL-20 در یک مخلوط حلال که شامل یک حلال از خانواده‌های اتری، استری، نیتریل‌ها، کتون‌ها (به جز استون) و یک ضد حلال از خانواده‌های هیدروکربنی آلیفاتیک یا آروماتیک می‌باشد، حل می‌شود، معمولاً حلال فرارتر از ضدحلال انتخاب می‌شود. برای شروع کریستالیزاسیون مقداری کریستال‌های ریز CL-20-ε را به محلول اشباع اضافه می‌گرد و سپس با تبخیر حلال کریستالیزاسیون ادامه می‌یابد. این فرآیند توانایی تولید دانه بندی ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون را دارد و بلورهای بدست آمده شکل منظم و کروی دارند. در این فرآیند باید به نکات زیر توجه کرد:

۱- حلال و ضد حلال باید امتزاج پذیر باشند ۲- دمای تبخیر بهتر است بین ۲۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس تنظیم شود ۳- مخلوط اتیل استات و تولوئن نتیجه بهتری می‌دهد. ۴- معمولاً نسبت حلال به ضد حلال از (۹۰ : ۱۰) تا (۵۰ : ۵۰) تغییر می‌کند ولی ۸۵ : ۱۵ تا ۸۵ : ۳۵ نتیجه بهتری می‌دهد. ۵- دانه بندی تولید شده به دانه بندی هسته‌های اولیه بستگی دارد. ۶- دانه بندی کریستال‌های تولید شده به نحوه افزایش ضد حلال و تبخیر حلال نیز بستگی دارد. ۷- درصد

در یک بالن سه دهانه مجهز به کندانسور، لوله‌ی نم گیر، ترمومتر و همزن، ۱۵ cc نیتریک اسید ۹۸٪ درون بالن ریخته و ۵ گرم TADF به تدریج به آن اضافه می‌شود به طوری که دمای واکنش بین ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم گردد.



شکل ۵- واکنش تبدیل TADF به CL-20 [۲].

همزدن ادامه می‌یابد تا مخلوط واکنش شفاف گردد سپس به آرامی دمای مخلوط واکنش تا ۱۱۵ C افزایش می‌یابد و ۴/۵ ساعت در این دما حرارت داده می‌شود. طی واکنش جامد سفیدرنگی شروع به تشکیل می‌کند. بعد از اتمام واکنش، مخلوط واکنش سرد شده و درون یخ خرد شده ریخته می‌شود. رسوبات حاصل صاف و ۳ مرتبه شستشو داده می‌شود و در مجاورت هوا خشک می‌گردد. طیف FTIR این رسوبات با CL-20 تطابق دارد. بهره‌ی این واکنش ۹۰ تا ۹۹٪ و خلوص آن بالا است. دانسیته تئوری نمونه خشک و نمونه‌ای با سه مولکول آب به ترتیب ۱/۹۲۵ و ۱/۹۶۵ gr/cm³ می‌باشد.

از جمله دیگر مزایای این روش عبارتند از:

- (۱) واکنش در مدت زمان کوتاهی کامل می‌شود.
- (۲) ناخالصی و محصولات جانبی آن کم است.
- (۳) طی این واکنش هزینه‌های تولید و هزینه‌های منهدم کردن زباله‌ها مینیمم است.
- (۴) اگر دمای واکنش افزایش یابد بازده محصول هم افزایش می‌یابد.
- (۵) معرف نیترو کننده در این روش اسیدنیتریک غلیظ است [۲۱].

روش دوم:

CL-20 را در استیک اسید در دمای ۱۱۵ C حل کرده و سپس محلول سرد می‌شود. کریستال‌های حاصله را صاف کرده و با آب مقطر شستشو داده می‌شود [۲۲].

روش ابتدا فرم بلوری γ -CL-20 بدست می‌آید اما تغییر شکل این پلی‌مورف به فرم بلوری ϵ -CL-20 به طور مستقیم در محلولی که واکنش نیتراسیون در آن انجام می‌گیرد، رخ می‌دهد بنابراین در این روش در مقایسه با روش کریستالیزاسیون، مراحل شستن، فیلتراسیون و خشک کردن γ -CL-20 حذف می‌گردد. که زمانی که واحدهای عملیاتی تولید کاهش می‌یابد، ایمنی محصولات و بازده آن نیز افزایش می‌یابد. در این روش با همزن ۱ gr، TADFIW را به ظرف حاوی ۱۵ cc اسید نیتریک غلیظ اضافه کرده و مخلوط تا دمای ۸۵-۹۵ درجه‌ی سلسیوس حرارت داده می‌شود. به مدت ۶ ساعت مخلوط در این رنج دمایی حرارت دیده و پس از آن حرارت را متوقف می‌گردد تا محلول به آهستگی سرد شود. ۰/۱ gr ϵ -CL-20 به محلول برای هسته زایی اضافه می‌شود. بعد از ۱۲ ساعت ۱۰ لیتر آب به آهستگی به محلول اضافه شده و سپس به مدت یک ساعت مداوم محلول با همزن مخلوط می‌شود. بعد از این که نمونه تهیه شد، نمونه را فیلتر کرده، شسته و خشک می‌گردد. بازده بدست آمده از این روش ۹۱/۴٪ خواهد بود [۲۲].

۴-۵- روش‌های مختلف برای تهیه فرم بلوری γ -CL-20

برای تهیه پلی‌مورف، γ -CL-20 بر اساس مراجع سه راه وجود دارد به صورت مختصر هر یک از آن‌ها در زیر توضیح داده شده است:

روش اول:

در این روش واکنش دهنده‌های اولیه اسیدنیتریک غلیظ و ترکیبی از خانواده NHSIW^۱ می‌باشند. NHSIW^۱ ها ترکیباتی با استخلاف‌های نیتروژنی هستند که به عنوان گروه‌های آسان ترک شونده شناخته شده‌اند آن‌ها می‌توانند در برابر شرایط سخت نیتراسیون مقاومت کنند بدون این که استخوان بندی ساختار آن‌ها تغییر کند و یا تخریب گردد و اجازه می‌دهند که گروه‌های NO₂ به راحتی جایگزین استخلاف‌های آن‌ها گردند از جمله‌ی این ترکیب‌ها، ترکیب تتراستیل دی فرمیل ایزوورزیتان (TADF) می‌باشد که از حد واسطه‌های CL-20 بوده و پس از نیترولیز آن با اسید نیتریک فرم بلوری γ -CL-20 تحت شرایط واکنش تولید می‌گردد (شکل ۵).

1- N-substituted isowurtzitane

روش سوم:

۱/۳۸ گرم CL-20 را در ۳/۷۷ گرم استون حل کرده و سپس به آن آب مقطر اضافه می‌گردد تا رسوب ایجاد گردد. فاز مایع را سر ریز کرده و نمونه کریستاله شده تحت خلأ در دمای 45°C خشک می‌شود. ساختار کریستال‌های حاصله با XRD قابل تأیید است [۲۲].

۵-۵- روش‌های مختلف برای تهیه فرم بلورین β -CL-20

روش اول:

۷ گرم را CL-20 را در ۲۱ گرم اتیل استات خشک حل نموده، سپس محلول تحت اتمسفر ازت، خیلی سریع درون ۱۷۰ گرم کلروفرم تزریق می‌شود. (حلال کلروفرم حاوی کمی دانه‌های β -CL-20 می‌باشد) [۲۱].

روش دوم:

۵ گرم CL-20 را در ۱۰ گرم اتیل استات حل کرده، سپس قطره قطره ضد حلال بنزن به مخلوط واکنش افزوده می‌شود تا رسوب تشکیل گردد. سپس رسوبات حاصل فیلتر شده و نمونه کریستاله شده مورد آنالیز قرار می‌گیرد [۲۱].

۵-۶- روش‌های مختلف برای تهیه فرم بلورین α -CL-20

روش اول:

CL-20 را در اتیل استات حل کرده و سپس قطره قطره ضد حلال تری اتیلن گلیکول به مخلوط واکنش اضافه می‌شود تا رسوب تشکیل گردد. سپس رسوبات حاصل فیلتر شده و نمونه کریستاله شده مورد آنالیز قرار می‌گیرد [۱۷].

روش دوم:

ابتدا یک محلول ۷۰٪ اسید نیتریک تهیه کرده و سپس CL-20 به آن اضافه می‌گردد. مخلوط واکنش در حمام آب ۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شود تا CL-20 در آن حل گردد. سپس آن را از حمام خارج کرده و در دمای محیط قرار داده تا با سرد شدن و خروج تدریجی اسید نیتریک رسوبات α -CL-20 تشکیل گردد. سپس رسوبات حاصل فیلتر شده و نمونه کریستاله شده مورد آنالیز قرار می‌گیرد [۲].

۶- آنالیز و شناسایی فرم‌های بلورین CL-20

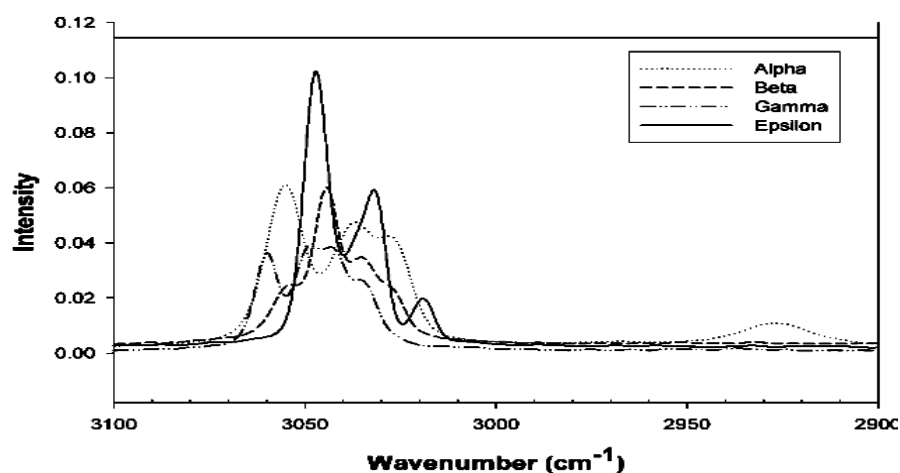
پس از تهیه پلی‌مورف‌های ترکیب CL-20 آنچه که از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، تأیید شدن نوع فرم بلورین تهیه شده یا شناسایی فرم‌های بلورین، تعیین درصد و آنالیز آن‌ها می‌باشد. بررسی این مقوله‌ها با استفاده از تکنیک‌های مختلفی امکان‌پذیر خواهد بود که از جمله آن‌ها عبارتند از تکنیک‌های طیف سنجی رامان، FTIR، UV، X-ray و XRD. لازم به ذکر است که آنچه که در این قسمت ارائه شده است تماماً بر اساس مقالات و مراجع معتبر کنونی و قابل استفاده می‌باشد.

۶-۱- طیف سنجی رامان

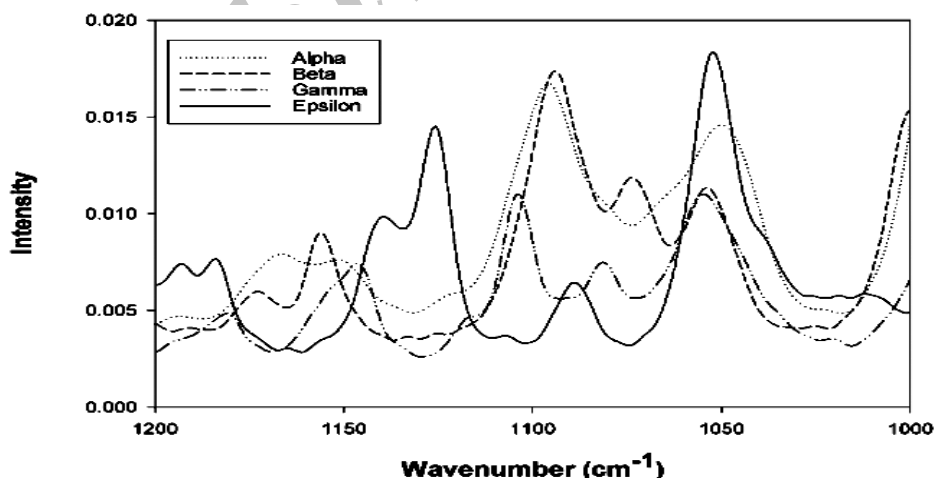
یکی از تکنیک‌هایی که به کمک آن می‌توان پلی‌مورف‌های CL-20 را شناسایی کرد، طیف سنجی رامان می‌باشد. طیف سنجی رامان را با ۱۰۰ اسکن در رزولوشن 4 cm^{-1} و ناحیه لیزری 100 mV قرار می‌گیرد. (این اطلاعات به کمک محاسبات کوانتوم مکانیک انجام شده و ساختار آن‌ها با روش B3lyP/6-31G توسط گوسین ۹۸ بهینه شده است). ناحیه $2900-3100\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوندهای C-H بر می‌گردد که این ناحیه در هر چهار پلی‌مورف وجود دارد. در ناحیه 2924 cm^{-1} پیک پهنی برای پلی‌مورف α دیده می‌شود که متعلق به کلاترات‌های آبی آن است (شکل ۶) و این ناحیه فقط در پلی‌مورف α دیده می‌شود. در ناحیه $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ یک پیک قوی و کاملاً خوبی در 1125 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به پلی‌مورف ϵ است (شکل ۷). در ناحیه حدود 800 cm^{-1} برای پلی‌مورف ϵ به خاطر کشش حلقه (فشار حلقه) پیک‌های قوی مشاهده می‌شود. پلی‌مورف α در 842 cm^{-1} ، پلی‌مورف β در 835 cm^{-1} و پلی‌مورف ϵ در 820 cm^{-1} پیک می‌دهند (شکل ۸). ناحیه قوی دیگر، ناحیه $300-260\text{ cm}^{-1}$ است و در این ناحیه از $280-290\text{ cm}^{-1}$ برای همه پلی‌مورف‌ها پیک دیده می‌شود به جز پلی‌مورف ϵ که در این ناحیه پیک نمی‌دهد (شکل ۹). بنابراین با کمک این اطلاعات می‌توان به عنوان پیک‌های مرجع استفاده نموده و در یک نمونه ناشناس CL-20 نوع پلی‌مورف مربوطه را تشخیص دهیم [۲۱]. اطلاعات کامل‌تر و خلاصه شده را در جدول ۶ می‌توان مشاهده نمود.

جدول ۶- موقعیت پیک‌های FT-رامان پلی‌مورف‌های CL-20 ($\epsilon, \gamma, \beta, \alpha$) [۲۳].

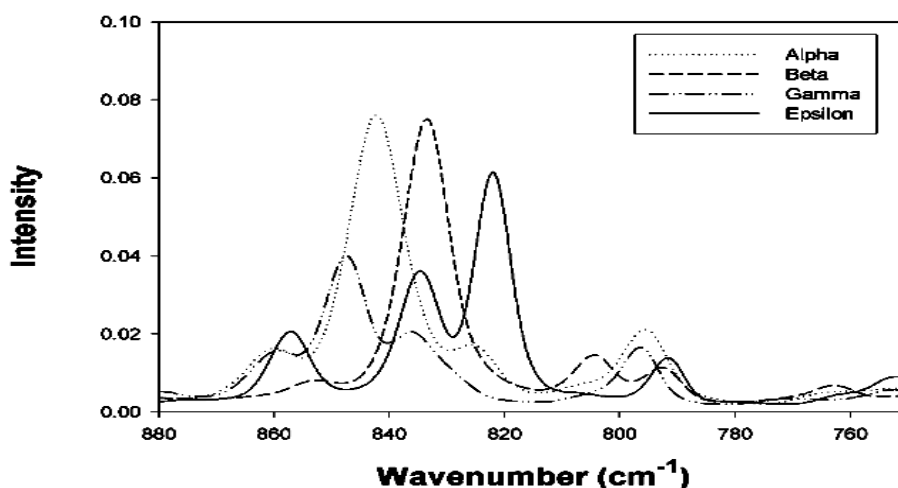
موقعیت	مد ارتعاشی	ناحیه (cm^{-1})
در هر ۴ پلی‌مورف $\epsilon, \gamma, \beta, \alpha$	ارتعاش کششی پیوندهای C-H	۳۱۰۰-۲۹۰۰
پیک پهنی متعلق به پلی‌مورف α	متعلق به کلاترات‌های آبی	۲۹۲۴
پیک قوی متعلق به پلی‌مورف ϵ		۱۲۰۰ - ۱۰۰۰ (۱۱۲۵)
پیک قوی برای هر ۴ پلی‌مورف	کشش حلقه (فشار حلقه)	ناحیه حدود ۸۰۰
پلی‌مورف α		۸۴۲
پلی‌مورف β		۸۳۵
پلی‌مورف ϵ		۸۲۰
برای پلی‌مورف‌های α, β, ϵ		۳۰۰-۲۶۰



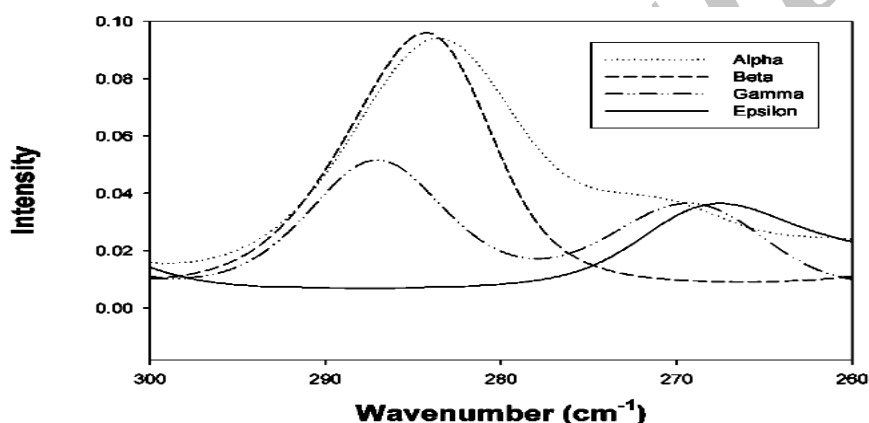
شکل ۶- طیف FT-رامان برای CL-20 ($\epsilon, \gamma, \beta, \alpha$) در ناحیه $2900-3100 \text{ cm}^{-1}$ [۲۳].



شکل ۷- طیف FT-رامان برای CL-20 ($\epsilon, \gamma, \beta, \alpha$) در ناحیه $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ [۲۳].



شکل ۸- طیف FT-رامان برای CL-20 ($\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$) در ناحیه $760-880 \text{ cm}^{-1}$ [۲۳].

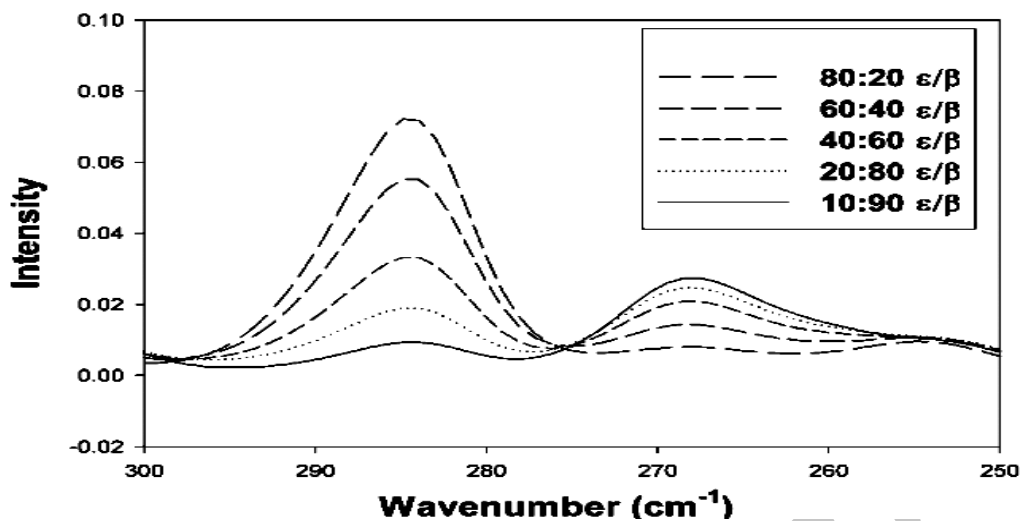


شکل ۹- طیف FT-رامان برای CL-20 ($\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$) در ناحیه $260-300 \text{ cm}^{-1}$ [۲۳].

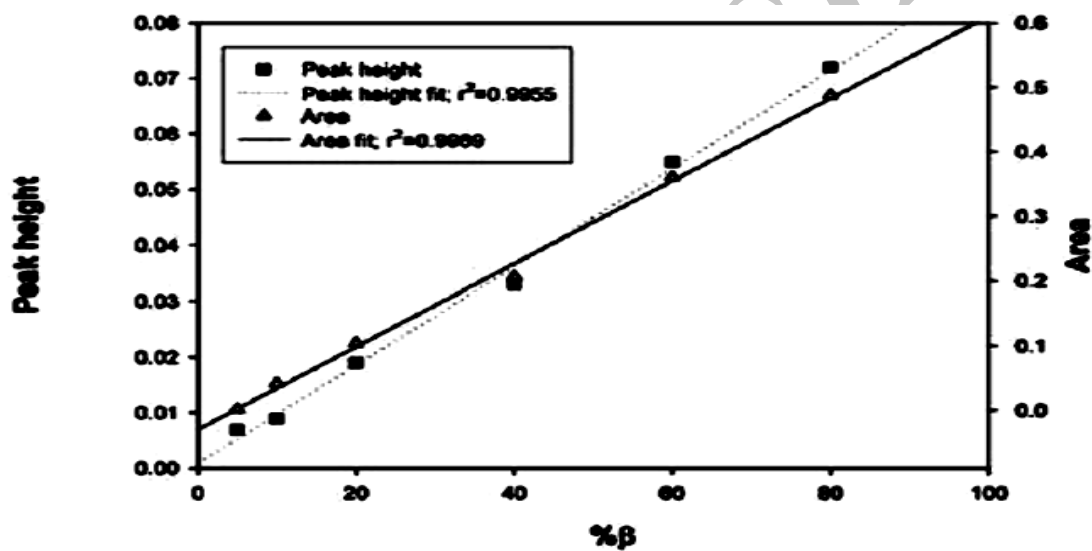
رابطه خطی دارد (شکل ۱۱). که از این موضوع به خوبی می‌توان برای تعیین مقدار ناخالصی پلی‌مورف β موجود در نمونه‌های ϵ -CL-20 استفاده نمود. پلی‌مورف γ پیک ضعیف‌تری در ناحیه 284 cm^{-1} می‌دهد (شکل ۹). اگر بتوان مقادیر کم پلی‌مورف γ را در فاز ϵ شناسایی نمود این موضوع منجر به این می‌شود که بتوان خلوص پلی‌مورفی فاز ϵ را بررسی کرد. در یک سری از آزمایشات مقدار فاز γ به فاز ϵ از ۱۰ تا ۲ درصد بررسی شده است (شکل ۱۲). در این حالت نیز سطح زیر پیک و ارتفاع پیک با مقدار ناخالصی رابطه خطی عالی دارد (شکل ۱۳). که با این روش مقادیر حتی کمتر از ۲ درصد حضور ناخالصی فاز γ در فاز ϵ توانسته است شناسایی گردد [۲۳].

۶-۱-۲- کاربردهای آنالیز FT-رامان برای تعیین خلوص پلی‌مورفی (آنالیز کمی و کیفی)

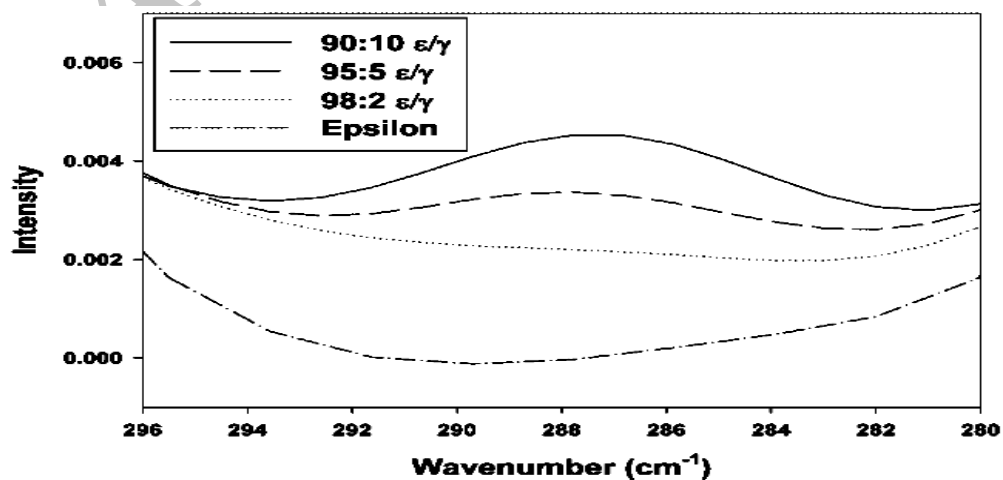
روش FT-رامان را برای آنالیز خلوص پلی‌مورفی CL-20 نیز می‌توان استفاده نمود. در ناحیه $280-290 \text{ cm}^{-1}$ هیچ پیکی مربوط به پلی‌مورف ϵ -CL-20 وجود ندارد (شکل ۹). و با توجه به این مسئله که پلی‌مورف ϵ نسبت به سایر فرم‌های بلوری CL-20 برای مصارف نظامی مناسب‌تر است بنابراین وجود هر جذبی در این ناحیه دلالت بر وجود ناخالصی پلی‌مورفی می‌باشد. در یک سری از آزمایشات شدت پیک‌ها در 284 cm^{-1} در مخلوط‌های ϵ/β از نسبت ۸۰:۲۰ تا ۱۰:۹۰ بررسی شده است که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان گونه که مشهود است در این ناحیه ارتفاع وسط‌پیک با مقدار ناخالصی



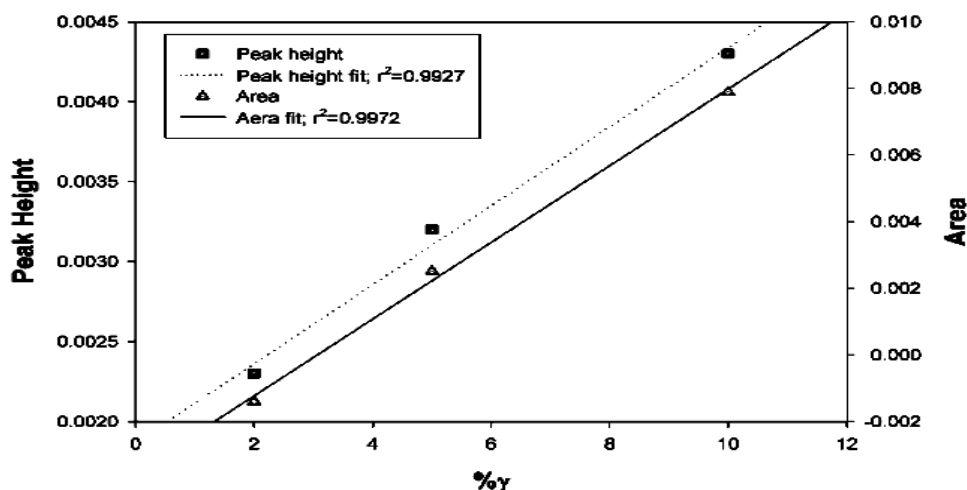
شکل ۱۰- طیف FT-رامان برای CL-20 (مخلوط β و ϵ) در ناحیه $300-260 \text{ cm}^{-1}$ [۲۳].



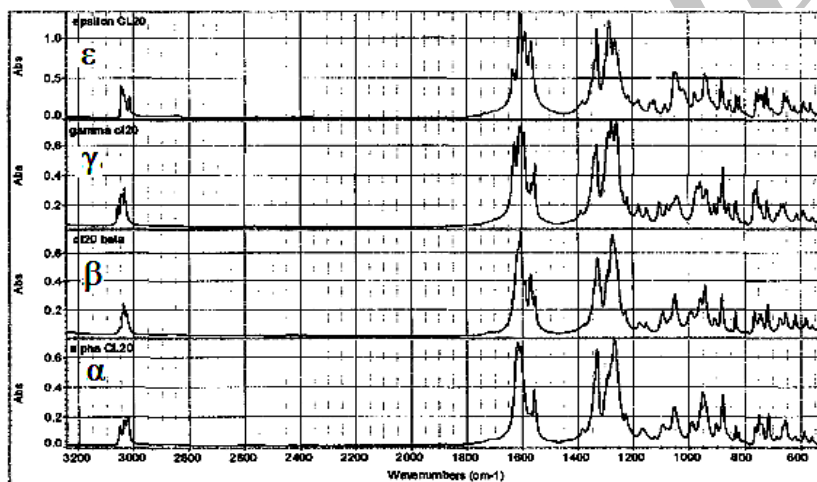
شکل ۱۱- ارتفاع و سطح زیر پیک در 284 cm^{-1} درصد پلی مورف β در مخلوط β - ϵ -CL-20 [۲۳].



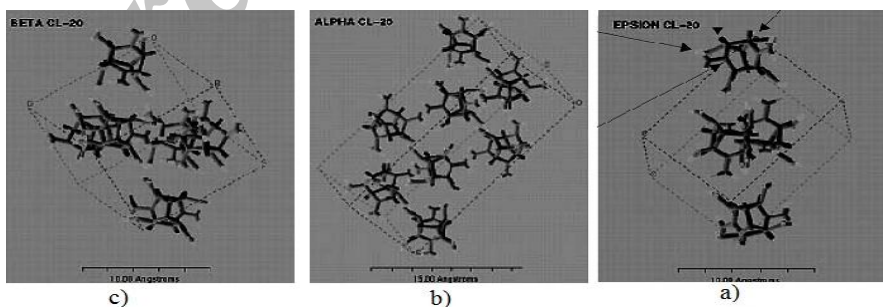
شکل ۱۲- طیف FT-رامان برای CL-20 (مخلوط γ و ϵ) در ناحیه $300-260 \text{ cm}^{-1}$ [۲۳].



شکل ۱۳- ارتفاع و سطح زیر پیک در 284 cm^{-1} ، درصد پلی‌مورف γ در مخلوط γ - و ϵ -CL-20 [۲۳].



شکل ۱۴- طیف FT-IR پلی‌مورف‌های CL-20 ($\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$) [۱۷].



شکل ۱۵- طرح پخش اشعه X برای پلی‌مورف‌های (a) ϵ -CL-20 (b) α -CL-20 (c) β -CL-20

۲-۶- تعیین فرم بلوری به روش FT-IR

توجه به یکسان بودن ساختار قفسی در پلی‌مورف‌های CL-20 جذب IR آن‌ها یکسان بوده و اصل تفاوت آن‌ها در ناحیه اثرانگشت می‌باشد که به ساختار کریستالی آن‌ها بر می‌گردد [۲۴، ۲۱، ۱۰].

از تکنیک FT-IR می‌توان برای تشخیص ساختار کریستالی پلی‌مورف‌های CL-20 استفاده کرد. طیف مربوط به فرم‌های بلوری مختلف CL-20 در شکل ۱۴ آورده شده است. لازم به ذکر است که با

۳-۶- فرم‌های بلوری CL-20 و روش X-ray

به کمک اشعه X-ray نیز می‌توان تصاویر مربوط به شبکه کریستالی هریک از نمونه های خالص پلی‌مورف‌های α یا β یا ϵ را تهیه کرد. که از آن‌ها می‌توان برای تشخیص و تعیین تفاوت انواع پلی‌مورف‌های CL-20 استفاده نمود (تصاویر مربوطه در شکل ۱۵ آورده شده است).

جدول ۷- پیک‌های قوی مربوط به پرش اشعه X پلی‌مورف‌های CL-20 (α ، β و ϵ).

نوع پلی‌مورف	ناحیه ۲ Theta (deg)
پلی‌مورف ϵ	۱۲/۵۸۰
	۱۳/۸۳۰
	۳۰/۳۱۰
پلی‌مورف α	۱۲/۱۲۴
	۱۳/۷۶۱
	۲۸/۰۲۲
پلی‌مورف β	۱۳/۶۴۲
	۱۳/۷۱۸

۴-۶- مشخصات کریستالوگرافی فرم‌های بلوری CL-20

همان گونه که قبلاً ذکر شده است فرم‌های بلوری CL-20 ساختارهای کریستالی متفاوت با مشخصات کریستالی معین دارند. که می‌توان از مقایسه نتایج نمونه سنتزی با داده‌ها و پیک‌های استاندارد موجود مربوط به هر یک از فرم‌های بلوری ترکیب CL-20 برای تشخیص و

شناسایی نوع پلی‌مورف‌های CL-20 استفاده کرد. البته لازم به ذکر است که در جدول ۷- پیک‌های قوی مربوط به پرش اشعه X هر یک از پلی‌مورف‌های α ، β ، ϵ آورده شده است.

۷- نتیجه گیری

پلی‌مورفیسم توانایی ماده‌ی جامد است که بتواند به بیش از یک ساختار کریستالی متفاوت متبلور شود.

CL-20 دارای چهار فرم بلوری (ϵ ، α ، γ ، β) می‌باشد که حساسیت و دانسیته آن‌ها با یکدیگر متفاوت است.

فرم بلوری ϵ -CL-20 نسبت به سایر فرم‌های بلوری CL-20 بیشترین دانسیته را داشته و پایدارترین کانفورمر این ترکیب می‌باشد که بهترین روش برای تهیه پلی‌مورف ϵ -CL-20:

- استفاده از ضد حلال هپتان به عنوان بهترین ضد حلال در روش کریستالیزاسیون

- استفاده از روش One-Pot

از تکنیک‌های اسپکتروسکوپی رامان، FTIR، UV، X-ray و XRD برای شناسایی و آنالیز پلی‌مورف‌های CL-20 می‌توان استفاده نمود. که از بین آن‌ها بهترین روش برای آنالیز پلی‌مورف‌های CL-20 استفاده از روش XRD می‌باشد.

مراجع

- [1]. Baker, E.N; Bernstein, J; Desiraju, G.R."Polymorphism in Molecular Crystals,"; published by Oxford university press Inc, New York, 2002.,1-10/275-278
- [۲]. بیات، یداله؛ ابریشمی، فاطمه؛ پروژه امکان سنجی سنتز ماده منفجره CL-20 و بررسی خواص آن، ۱۳۸۵.
- [3]. Sorsecu, D.C; Rice, B.M; Thompson, D.L. "Isothermal-Isobaric Molecular Dynamics Simulations of 1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane (HMX) Crystals."; J,Phys.Chem, 1998,102,6692-6695.
- [۴]. بیات، یداله؛ ابریشمی، فاطمه؛ ذکری، نگار؛ دهقانی، حسین؛ "مواد منفجره پلیمری بر پایه HMX"، انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۷.
- [5]. Yuxiang, O; Huiping, J; Yongjiang, X."Synthesis and Crystal Structure of β - Hexanitrohexaazaisowurtzitane."; J, Science in China (series B), 1998,42,217-224.
- [6]. Latypov, N. V; Wellmar, U; Goede, P; Bellamy, A. J. "Synthesis and scale up of 2,4,6,8,10,12-hexanitro 2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane from 2,6,8,12-tetraacetyl 4,10-dibenzyl 2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane(HNIW, CL-20)."; J,Org. Process Res. Dec, 2000, 4, 156-158.
- [7]. Povilov, J. and Christodoulatos, C. and Sidhoum, M."Hydrolysis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)."; J,Energetic Materials, 2007 ,25, 1-18.

- [8]. Flotz, M.F; Coon, C.L; Garcia, F. and Nicols, A.L." The Thermal Stability of the Polymorphs of HNIW, Part I ."; Propellants, Explosives, Pyrotechnics , 1994 ,19, 19-25.
- [9]. Bouma, R.H.B. and von der Heijden, A.E.D., "Crystallization and Characterization of RDX,HMX,CL-20."; Crystal Growth & Design J, 2004,4,999-1007.
- [10]. Flotz, M.F. "Thermal stability of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in an Estane Formulation."; Propellants, Explosives, Pyrotechnics,1994 ,19,63-69.
- [11]. Myung ,H; Jun, H; Yound, C."Control of Crystal Density of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in Evaporation Crystallization,"; J, Ind.Eng.Chem. Res, 2007,461500-1504.
- [12]. Degimenbasi, N; peralta, Z; Olgan, H. " Recrystallization of CL-20 and HNFx from Solution for Rigorous Control of the Polymorph Type: Part II, " J, Energetic Materials , 2006,24,103-139.
- [13]. Politzer, P. Report, Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, LA, ONR N00014-85-K-0214 (May1991).
- [14]. Yee, R. Y.M; Nadler, . P ; Nielsen, A. T. "Polymorphs and Thermal Properties of Hexanitrohexaazaisowurtzitane. "; in JAN-NAF Propulsion Meeting, Anaheim, CA, 1990, [Proc.] p.204.
- [15]. Hamilton, R.S. " Crystallization of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaza tetracyclo[5,5,0,0,9,0,3,11]dodecane."; US Patent 6,992,185 , 2003.
- [16]. Johnston, H.E; Wardle, R.B. "Process of Crystallization 2,4,6,8,10,12-Hexanitro 2,4,6,8,10,12-hexaaza tetracyclo [5,5,0,0,9,0,3,11]dodecane."; US Patent 5 ,874. 574, 1999.
- [17]. Hua, J.S; Xing, Y.Z; Cai, S.Q. "The Role of Physical Properties of Solvents in the Preparation of HNIW."; 34th International Annual conference of ICT, 2003, 57/1-57/4
- [18]. Bescond, P; Graindorge, H. " Process for producing the Epsilon Polymorphic form of Hexanitrohexaazaisowurtzitane."; US patent 5, 973, 149 ,1999.
- [19]. Sanderson, A.J; Hamilton, R.S; Warner, K.F."2,4,6,8,10,12-Hexanitro 2,4,6,8,10,12-hexaaza tetracyclo[5,5,0,0,9,0,3,11]dodecane." ;US Patent 6, 350. 871,2002.
- [20]. Jin, S; Shu, Q; Chen, S; Shi, Y."Preparation of ϵ -HNIW by a One-Pot Method in Concentrated Nitric Acid from Tetraacetyldiformyl- hexaazaisowurtzitane."; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007,32,468-471.
- [21]. Duddu, R; Dave, P.R."Process and Compositions for Nitration of N-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.
- [22]. Torry, S; Cunliffe, A."Polymorphism and Solubility of CL-20 in Plasticisers and Polymers."; 31th International Annual conference of ICT,2000,107/1-107/12,.
- [23]. Goede, P; Latypov, N. V; stmark, H. O."Fourier Transform, Raman Spectroscopy of the Four Crystallographic Phases of α,β,γ and ϵ -2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazatetracyclo[5,5,0,0,9,0,3,11]dodecane (HNIW,CL-20)."; Propellants, Explosives, Pyrotechnics , 2004,29,205-208.
- [24]. Lianying, L; Junsuo, L; Jianfei, L; Bin, L."Quantification Analysis and Crystal Structure Identification of HNIW."; 36th International Annual conference of ICT, 2005,253-256.