

مطالعه حلالیت و کریستالیزاسیون تبخیری HMX در متیل اتیل کتون و تعیین کمی تبدیل پلی مورف‌های نوع α در نمونه β به روش پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی رامان

سجاد دمیری^{۱*}، حمیدرضا پوراعتدال^۲، علیرضا شریفی^۳

۱- دانشیار، ۲- استاد، ۳- دکتری دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

(تاریخ وصول: ۹۷/۱۰/۷، تاریخ پذیرش: ۹۸/۱/۱۹)

چکیده

در این تحقیق، با ارزیابی حلالیت ماده منفجره هگزامتیلن‌ترانیترامین (HMX) در غلظت‌های مختلف آب - حلال متیل اتیل کتون (MEK)، در محدوده دمایی $40-70^{\circ}\text{C}$ ، پارامترهای ترمودینامیکی حلالیت ماده از جمله آنتالپی انحلال و اختلاط محاسبه شد. سپس جهت افزایش ظرفیت فرایند تبلور، تأثیر روش هضم α -HMX در فرایند کریستالیزاسیون تبخیری بر مورفولوژی و تبدیلات پلی مورف HMX خام با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، پراش اشعه X (XRD) و طیف‌سنجی رامان بررسی شد. در ادامه، دو روش تجزیه‌ای بر اساس XRD و طیف‌سنجی رامان جهت تعیین مقدار پلی مورف آلفا در محصول β -HMX ارائه شد. نتایج نشان می‌دهد که با روش XRD و رامان می‌توان α -HMX در محصول β -HMX را در محدوده غلظتی خطی $5/25$ - درصد وزنی اندازه‌گیری نمود. همچنین مطالعات کریستالیزاسیون ماده در MEK حاکی از تبدیل کامل پلی مورف HMX خام به نوع استاندارد بتا، همراه با افزایش ظرفیت فرایند کریستالیزاسیون تبخیری به روش هضم است.

واژه‌های کلیدی: ماده منفجره HMX، متیل اتیل کتون، حلالیت، کریستالیزاسیون، اندازه‌گیری پلی مورف، XRD و رامان.

Solubility and Evaporative Crystallization Study of HMX in Methyl-Ethyl-Ketone and Quantitative Determination of Its α Polymorph in β Samples Using XRD and Raman Spectroscopy

S. Damiri*, H. R. Pouretdal, A. Sharifi

Malek Ashtar University of Technology

(Received: 12/28/2018, Accepted: 4/8/2019)

Abstract

In this research, with evaluation of the solubility of cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) explosive in different concentrations of water- methyl ethyl ketone (MEK) solvent, at a temperature range of $40-70^{\circ}\text{C}$, the solubility and some thermodynamic parameters such as enthalpy of dissolution and mixing were calculated. Thereafter, in order to increase the capacity of the crystallization process, the effect of digestion of HMX in evaporative crystallization procedure on the morphology and polymorph conversion of crude HMX was investigated using electron microscopy, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Then, two quantitative methods based on the XRD and Raman spectroscopy were developed for the determination of α -HMX in β -type samples. The results showed that with the mentioned methods, α -polymorph can be determined in the linear dynamic range of 0.32-5.25 wt. % in β -HMX. Also, the crystallization studies in MEK using digestion and evaporative crystallization showed complete conversion of crude HMX polymorphs to β -type, along with significant increasing in the crystallization capacity.

Keywords: HMX Explosive, Methyl-ethyl-ketone, Solubility, Crystallization, Polymorph Determination, XRD and Raman.

۱- مقدمه

آب توسط فرایند تبلور مجدد، پلی-مورف β -HMX تولید کردند. در همان سال، هینمی‌یر و همکارانش [۱۳]، با استفاده از فرایند تبلور مجدد و به‌کارگیری هسته‌های اصلاح‌گر β -HMX در محلول گاما-لاکتون و تولون، پلی‌مورف β -HMX را تهیه نمودند. همچنین، کنترل پلی‌مورف ماده خام HMX از آلفا به نوع بتا با افزودن مواد محلول در اسید نیتریک غلیظ به ضد حلال آب حاوی میکرو دانه‌های β -HMX [۱۰] یا تولید ذرات ریز β -HMX با افزودن مواد محلول در N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP^v) به ضد حلال [۱۴] نیز صورت گرفته است. اسونسون و همکارانش [۱۱] با تبلور مجدد HMX در یک حلال لاکتونی با وزن مولکولی کم به روش تبلور تبریدی توانستند بلورهای β -HMX را با توزیع اندازه ذرات ۱۵۰-۵۰۰ μm تولید نمایند. در سال‌های اخیر دمیری و همکارانش [۱۵]، با استفاده از روش کریستالیزاسیون رسوبی بر پایه حلال - ضد حلال و بهره‌گیری از غلظت کمی از ذرات فوق‌العاده ریز β -HMX به‌عنوان اصلاح‌کننده دانه درون ضد حلال، شرایط تولید را به سمت ذرات زیر ۱۰ میکرون HMX با ساختار بلوری β هدایت کردند. توجه به ایمنی نامطلوب‌تر HMX با پلی‌مورف آلفا و تأکید استانداردهای دفاعی محصول [۸] بر تبدیل کامل آلفا به بتا و نیاز به کنترل دانه‌بندی و رشد ذرات، به‌کارگیری روش‌ها و حلال‌های تبلور مناسب، همچنین به‌کارگیری روش‌های مطلوب جهت ردیابی مقدار پلی‌مورف آلفا در محصول HMX با کیفیت، ضروری است. از طرف دیگر، میزان حلالیت HMX در حلال‌های کتون رایج با نقطه جوش پایین، مانند استون و متیل اتیل کتون (MEK)، محدود است و منجر به کاهش ظرفیت کریستالیزاسیون HMX خام در خطوط تولید صنعتی می‌شود. همچنین به‌کارگیری حلال‌های با نقطه جوش بالا، مانند سیکلوهگزانون، نیازمند زیرساخت‌های سخت‌افزاری متفاوت جهت تصفیه حلال فرایند کریستالیزاسیون در خطوط تولید صنعتی است. این تحقیق، از روش هضم ذرات HMX خام در حلال متیل اتیل کتون یا بوتانول، بدون نیاز به انحلال کامل مواد، سعی شده است که تبدیلات کامل پلی‌مورف آلفا به بتا صورت گیرد و ضمن افزایش ظرفیت تولید فرایند تبلور، دانه‌بندی مناسبی از محصول استاندارد HMX تولید گردد. البته مطالعه مناسبی نیز جهت تعیین رفتار و اندازه‌گیری پارامترهای ترمودینامیکی حلالیت HMX در حلال متیل اتیل کتون انجام شده است و با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی رامان، روش کمی برای تعیین حضور پلی‌مورف آلفا در محصول β -HMX ارائه گشته است. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری کمی مقادیر جزئی پلی‌مورف آلفا در β -HMX به روش طیف‌سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه (FT-IR) [۱۶] و رامان [۱۷ و ۱۸] اشاره شده است اما

ماده منفجره با نقطه ذوب بالا^۱، HMX یا اکتوژن، یا ۷،۵،۳،۱-ترانیترو-۷،۵،۳،۱-ترائزاسیکلواکتان، یکی از قوی‌ترین مواد منفجره نظامی است که به دلیل پایداری حرارتی بیشتر و سرعت انفجاری بالاتر از RDX^۲، کاربرد فراوانی در انواع مهمات و سرجنکی‌ها پیدا کرده است [۱]. فرایند دومرحله‌ای بکمن، یکی از روش‌های اصلی صنعتی تولید HMX است. در این روش از مواد اولیه هگزامین، آمونیوم نیترات، نیتریک اسید، انیدرید استیک و استیک اسید استفاده می‌شود که طی آن ابتدا هگزامین به حد واسط ۵،۱-دی‌نیترو متیلن-۷،۵،۳،۱-تترا آزاسیکلو اکتان (DPT) تبدیل شده، سپس این ماده برآثر نیتراسیون کامل‌تر به HMX که حاوی ناخالصی RDX نیز است، تبدیل می‌شود [۲ و ۳]. ماده منفجره HMX دارای چهار شکل بلوری و پلی‌مورف α ، β ، γ و δ است که به ترتیب دارای ساختار شبکه‌ای اورتورمبیک^۳، مونوکلینیک^۴، مونوکلینیک و هگزاگونال^۵ هستند. β -HMX چگال‌ترین و از نظر ترمودینامیکی پایدارترین شکل HMX در دمای اتاق است و دارای حساسیت کمتری به آغازگرهای ضربه و اصطکاک است. همچنین حساسیت به ضربه در این چهار شبکه بلوره‌ای^۶ به صورت $\alpha < \gamma < \delta < \beta$ گزارش شده است و وابسته به اندازه ذرات نیز است [۵ و ۶]. هر یک از این چهار پلی‌مورف را می‌توان به‌وسیله کریستالیزاسیون از حلال‌های مختلف به‌دست آورد. پلی‌مورف آلفا از انحلال β -HMX نیتریک اسید ۷۰٪ در حال جوش و خنک کردن آهسته آن، نوع بتا با خنک کردن محلول اشباع و داغ HMX در استون یا استونیتریل، گاما از انحلال HMX در سیکلو هگزانون در حال جوش و ریختن محلول در مخلوط آب و اتانول و پلی‌مورف دلتا از انحلال HMX در سیکلو هگزانون در حال جوش و ریختن آن در روغن پارافین در دمای ۱۵۰°C قابل تهیه است [۷].

محصول HMX خام و خالص نشده در روش بکمن دارای پلی‌مورف حساس و نامطلوب α -HMX است که مطابق با الزامات استانداردهای دفاعی [۸]، باید طی فرایندهای تبلور مجدد با حل شدن در یک حلال مناسب به پلی‌مورف β با حساسیت کمتر، چگالی و دانه‌بندی مناسب‌تری تبدیل شود. طی فرایند کریستالیزاسیون، ماده α -HMX خام به‌طور کامل در حلال‌های آلی مختلفی از جمله استون یا گاما-بوتیرولاکتون حل شده، سپس با کنترل فرایند تبخیر و سرمایش یا روش‌های حلال - ضد حلال، به HMX نوع استاندارد با پلی‌مورف β تبدیل می‌شود [۹-۱۱]. در سال ۱۹۸۸، لوینتال و همکارانش [۱۰] با ایجاد سوسپانسیونی از ذرات β -HMX در محلول نیتریک اسید بدون

7- N-methyl-2-pyrrolidone

1- High Melting Explosive
 2- Royal Demolition Explosive
 3- Orthorhombic
 4- Monoclinic
 5- Hexagonal
 6- Crystalline

۳-۲- کریستالیزاسیون تبخیری با حلال متیل اتیل کتون

در ابتدا ۶/۰ گرم از HMX خام (α -HMX)، حاوی ۱۲ درصد وزنی ناخالصی RDX، را در ۲۰۰ mL حلال متیل اتیل کتون و ۱۰۰ میلی لیتر آب ریخته شد و در یک کریستالیزور دوجداره مجهز به همزن و ترمومتر، با آب داغ حرارت داده شد تا به نقطه جوش (نزدیک 75°C) برسد و کاملاً حل شود. حلال با دبی ۵ ml/min تبخیر می شود و بعد از تبخیر ۱۰۰ ml حلال، مجدد به کریستالیزور برگردانده می شود (سه مرتبه) تا بلورها رشد بیشتری داشته باشند. در انتها کل حلال تا باقی ماندن آب، تبخیر می شود. اجازه داده می شود سوسپانسیون به تدریج خنک شود و محصول بر روی یک صافی شیشه‌ای G3 جدا می شود. جهت ارزیابی میزان تأثیر هضم مواد جامد حل نشده در حلال بر تبدیلات پلی مورف، مشابه این آزمایش دو آزمایش دیگر نیز انجام گرفت. در آزمایش اول مقدار HMX مورد استفاده دو برابر شد (۱۲g). در آزمایش دوم مقدار HMX مورد استفاده سه برابر (۱۸ g) گردید و نیز حلال تبخیر شده پنج مرتبه به کریستالیزور برگردانده شد تا رشد بلورها صورت گیرد.

۴-۲- تهیه α -HMX و β -HMX خالص

برای تهیه HMX پلی مورف آلفا، مطابق با دستورالعمل تهیه شده در استاندارد دفاعی [۸]MIL-DTL-45444C، ابتدا ۸۰ ml اسید نیتریک ۷۰٪ وزنی را درون بشر ۴۰۰ ml ریخته و ۴g HMX خلوص بالا (بیش از ۹۹/۸ درصد) به آن اضافه شد. مخلوط حاصل را بر روی هیتر و همزن قرار داده و حرارت داده می شود. این عمل تا آنجا ادامه می یابد که HMX به طور کامل در اسید نیتریک حل شود. محلول حاصل را از روی صافی کاغذی عبور داده و به درون یک بشر اضافه می شود. محلول حاصل به کناری گذاشته شد تا به آرامی سرد گشته و دمای آن به 30°C رسید. بعد از گذشت ۱ ساعت دوغاب حاصله بر روی صافی شیشه‌ای G3 صاف می شود. ذرات کریستال α -HMX بر روی صافی تشکیل شد. این ذرات را با آب مقطر شستشو داده و به مدت دو ساعت درون آون تحت خلأ در دمای 60°C خشک می شود. از لحاظ ظاهری شکل ذرات به صورت سوزنی هستند. همچنین نمونه‌های استاندارد، β -HMX با خلوص بیش از ۹۹/۸ درصد (بر مبنای ناخالصی RDX) از صنایع دفاعی ایران تهیه شد و کیفیت آن مطابق با آزمون‌های XRD و ویژگی‌های ارائه شده در استاندارد دفاعی مورد تأیید قرار گرفت [۸].

۵-۲- اندازه‌گیری کمی پلی مورف آلفا در بتا به روش XRD

مطابق با استاندارد دفاعی [۸]HMX برای اندازه‌گیری مذکور با استفاده از پراش اشعه X، دستگاه می‌بایست مجهز به تثبیت کننده ولتاژ و جریان، دکتور شمارنده و لوله هدف مسی باشد. منبع انرژی لوله مسی می‌بایست توانایی تحریک ۴۰kV و جریان رشته ۲۰mA را دارا باشد. الگوی پراش اشعه X برای α -HMX در زاویه 2θ برابر با ۲۵/۱ درجه

اطلاعات دقیق و کاربردی در این زمینه محدود است. البته گزارش‌هایی در مورد اندازه‌گیری کمی HMX و RDX در ترکیبات پرانرژی با طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) [۱۹]، تشخیص مواد منفجره با طیف‌سنجی رامان [۲۰]، بررسی طیف‌های جذبی پلی مورف‌های HMX در محدوده امواج تراهرتز [۲۱] و تشخیص مواد منفجره مختلف با استفاده از طیف‌سنجی رامان و مادون قرمز [۲۲] نیز ارائه شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل مورد نیاز

از HMX خام نوع صنعتی (α -HMX)، با محتوی RDX نزدیک به ۱۲٪، در فرایندهای کریستالیزاسیون و کنترل پلی مورف استفاده شد. همچنین از HMX با خلوص بالا (بیش از ۹۹/۸٪) و پلی مورف بتا، برای آزمون‌های حلالیت و اجرای آنالیزها مطابق با استاندارد دفاعی ماده منفجره HMX، Mil-DTL-45444C، استفاده شد. حلال متیل اتیل کتون گرید صنعتی با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ و α -HMX خام و نوع خلوص بالا از سازمان صنایع دفاعی ایران تأمین گردید. پلی مورف محصولات HMX به وسیله دستگاه طیف‌سنج X-ray. مدل Bruker, D8 ADVANCE (آلمان) تعیین گردید و از نرم‌افزار HighScore X'Pert Plus برای تجزیه و تحلیل طیف‌های XRD استفاده شد. همچنین برای ثبت طیف‌های رامان نمونه‌ها، از منبع لیزر Nd:YAG (همه‌انگ دوم) با طول موج ۵۳۲ nm و انرژی ۳۰ mJ که در آن امکان تخریب نمونه‌ها وجود ندارد، استفاده شد. طیف‌سنج مذکور مدل ME5000 ساخت شرکت Andor با توان تفکیک ۰/۱ nm بود. همچنین حساسیت به ضربه نمونه‌ها به وسیله دستگاه BAM Fall Hammer و به کار بردن وزنه دو کیلوگرمی تعیین شد. مورفولوژی HMX سنتز شده نیز با یک میکروسکوپ نوری مدل Optika ساخت کشور ایتالیا ثبت شد. همچنین از یک کریستالیزور دوجداره یک لیتری مجهز به سامانه کنترل دمایی و همزن مکانیکی برای کریستالیزاسیون نمونه‌ها استفاده شد.

۲-۲- تعیین حلالیت HMX در حلال متیل اتیل کتون

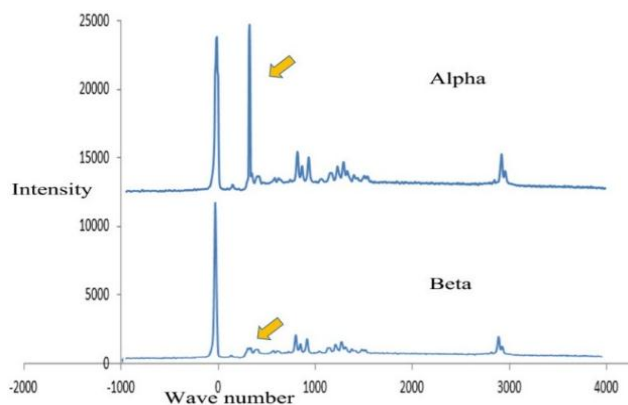
حلالیت HMX در متیل کتون در نسبت‌های وزنی مختلف حلال - آب و در محدوده دمایی 70°C - 40°C ، به صورت هم‌دما اندازه‌گیری شد. برای این منظور در یک ظرف شیشه‌ای دوجداره ۲۵۰ ml مجهز به سامانه کنترل دما و ترمومتر و همزن مغناطیسی، به صد گرم از حلال - آب، در محدوده‌های زمانی ۳۰ دقیقه‌ای، به تدریج مقدار کمی HMX در دمای ثابت افزوده شد و اجازه داده شد که مواد به صورت نسبتاً تعادلی حل شوند. کیفیت انحلال ماده به صورت بصری و با یک عدسی با بزرگنمایی ده برابر کنترل شد. سپس وزن ماده مورد نیاز تا اشیاعیت با دقت ۰/۱ میلی گرم ثبت گردید. کلیه آزمایش‌ها سه بار تکرار شد و حلالیت HMX بر مبنای گرم ماده بر ۱۰۰ گرم از حلال ثبت گردید.

مذکور مطابق روش گفته شده در محدوده ۲۰ برابر با ۱۰ تا ۵۰ اندازه‌گیری شود. از روی اطلاعات طیف مجدد مقادیر تابش در ۲۰ برابر با ۲۵/۱ و ۲۴/۱ اندازه‌گیری و با محاسبه شدت تابش تصحیح شده از روی منحنی کالیبراسیون α -HMX محاسبه شد.

۲-۶- اندازه‌گیری پلی‌مورف‌ها به روش طیف‌سنجی رامان

برای رسم منحنی کالیبراسیون و به‌دست آوردن دامنه خطی اندازه‌گیری پلی‌مورف آلفا در بتا با استفاده از طیف‌سنجی رامان، ابتدا مقادیر ۰/۳۲، ۱/۳۴، ۲/۳۰ و ۵/۲۶ درصد از پلی‌مورف آلفا در بتا تهیه و طیف رامان آن‌ها بررسی شد. طیف‌های رامان حاصله در شکل (۱) نمایش داده شده است.

با توجه به طیف‌های رامان مربوط به پلی‌مورف‌های آلفا و بتا خالص در شکل مذکور مشاهده می‌شود که با افزایش در مقدار پلی‌مورف آلفا، تنها طول موج $298/711 \text{ cm}^{-1}$ تغییر شدت داده است پس می‌توان از این پیک جهت اندازه‌گیری مقدار پلی‌مورف آلفا در بتا استفاده نمود.



شکل ۱- مقایسه طیف رامان نمونه‌های HMX با پلی‌مورف آلفا و بتا.

مطابق با بررسی‌های کمی صورت گرفته، شدت پیک در طول موج $298/711$ بر سانتی‌متر برای چهار مخلوط در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲- نتایج اندازه‌گیری مخلوط‌های آلفا در بتا به روش رامان.

شماره نمونه	غلظت α -HMX (%)	ارتفاع پیک (a.u.)
۱	۰/۳۲	۱۸۰۷/۰۶۵
۲	۱/۳۴	۱۸۸۹/۰۹۷
۳	۲/۳۰	۲۵۴۶/۱۶۰
۴	۵/۲۶	۵۶۰۳/۱۰۷

با رسم منحنی کالیبراسیون، معادله:

$$120.8/1 + (\alpha\text{-HMX}) \times 79/810 = \text{شدت}$$

با ضریب رگرسیون خطی نزدیک به 0.9737 به‌دست می‌آید. انحراف استاندارد نسبی این روش برای ۴ آنالیز تکراری در غلظت $2/0.3$ درصد وزنی پلی‌مورف آلفا در بتا، $9/3$ ٪ تخمین زده شد. همچنین خطای نسبی اندازه‌گیری نزدیک به $7/6$ ٪ بود و حد تشخیص درجه‌بندی این

دارای پراش ویژه است (البته این زاویه در دستگاه‌های مختلف تا حدودی با یکدیگر اختلاف جزئی دارند). شدت زمینه برای α -HMX در ۲۰ برابر با $24/1$ درجه به‌دست می‌آید. برای به‌دست آوردن جزء اصلی یعنی β -HMX از اختلاف کل می‌توان آن را محاسبه نمود. چنانچه نمونه HMX حاوی RDX باشد می‌بایست مقدار RDX را از کل نمونه کم نمود. برای اندازه‌گیری مقدار RDX از روش کروماتوگرافی مایع HPLC، مطابق با استاندارد دفاعی [۸]HMX، استفاده شد.

برای تهیه نمونه‌های استاندارد، ۵ گرم از مخلوط فیزیکی پلی‌مورف‌های آلفا و بتای خالص مطابق با غلظت‌های ارائه شده در جدول (۱) تهیه شد. بدین منظور ابتدا α -HMX و β -HMX از الک استاندارد به شماره ۲۶۰ عبور داده شدند. سپس نمونه‌های استاندارد از مخلوط این دو ماده و توزین با دقت $0/1$ میلی‌گرم تهیه شدند. برای اندازه‌گیری شدت و رسم منحنی استاندارد، با قرار دادن نمونه‌های استاندارد در دستگاه XRD، طیف پراش در محدوده ۲۰ برابر با ۱۰ تا ۵۰ درجه ثبت شد. برای رسم منحنی کالیبراسیون، شدت پیک‌های پراش در ۲۰ برابر با $25/1$ و $24/1$ از روی طیف یادداشت گردید. در اینجا می‌بایست شدت تابش تصحیح شده بر حسب غلظت α -HMX ترسیم شود. شدت تابش تصحیح شده برای α -HMX از اختلاف بین شدت در ۲۰ برابر با $25/1$ و $24/1$ به‌دست می‌آید. شدت تابش در $24/1$ مربوط به شدت تابش زمینه است. با رسم منحنی کالیبراسیون، معادله $(\alpha - 115/62) \times (\alpha - \text{HMX}) = 8/0.24 \times \text{شدت}$ با ضریب رگرسیون خطی نزدیک به 0.9978 به‌دست می‌آید. از این معادله می‌توان برای اندازه‌گیری α -HMX در محصول HMX استفاده نمود. حد تشخیص درجه‌بندی این روش $(S_b/m) : 3$ که در آن S_b انحراف استاندارد سیگنال نمونه شاهد و m شیب منحنی درجه‌بندی است) نزدیک به $0/06$ درصد وزنی تخمین زده شد. همچنین انحراف استاندارد نسبی این روش برای ۴ آنالیز تکراری در غلظت $2/0.3$ درصد وزنی پلی‌مورف آلفا در بتا، $6/8$ ٪ تخمین زده شد. همچنین خطای نسبی اندازه‌گیری به روش درصد بازیابی، نزدیک به $4/7$ ٪ بود.

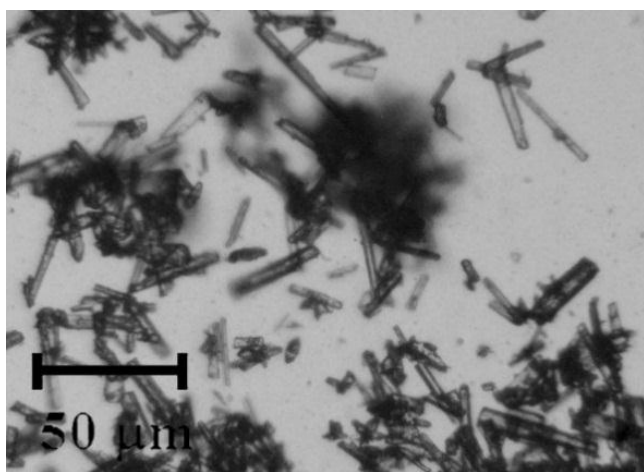
جدول ۱- شدت تصحیح شده و غلظت α -HMX به روش XRD.

شماره نمونه	غلظت α -HMX (%)	شدت تصحیح شده
۱	۰/۳۲	۱۱۸
۲	۱/۰۴	۱۲۵
۳	۲/۰۳	۱۳۱
۴	۵/۲۵	۱۵۸

جهت اندازه‌گیری α -HMX در نمونه‌های حقیقی، ابتدا می‌بایست مطابق با روش استاندارد ارائه شده در MIL-DTL-45444C، اندازه ذرات ماده را به کمتر از 62 میکرون رساند. به همین منظور ابتدا نمونه HMX به آهستگی و در حضور رطوبت درهون ساییده می‌شود. این عمل می‌بایست در مقادیر کم انجام گیرد ($0/1$ گرم). سپس طیف نمونه

۲-۳- شناسایی و اندازه‌گیری کمی پلی‌مورف آلفا در بتا به روش XRD

بررسی مورفولوژی ذرات α -HMX با میکروسکوپ نوری، مطابق با شکل (۲) نشان می‌دهد که ذرات به‌صورت سوزنی شکل با قطر حدود $10-20 \mu\text{m}$ و طول نزدیک به $70-200 \mu\text{m}$ هستند. همچنین تجزیه و تحلیل طیف‌های XRD نمونه‌ها (شکل (۳)) با نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus نشان می‌دهد که الگوی پیک‌ها از کارت JCPDS شماره 00-025-1748 متعلق به ساختار بلوری ارتورمبیک α -HMX تطابق دارد. البته حضور ناخالصی RDX با کارت JCPDS به شماره 00-044-1619 نیز در طیف نمونه مشهود است.



شکل ۲- مورفولوژی محصول α -HMX تولید شده (بزرگنمایی: $\times 20$).

همچنین مورفولوژی ذرات بتای تولید شده نسبت به نوع آلفا، مطابق با شکل (۴) به‌صورت متقارن‌تر است. ارزیابی طیف‌های XRD نمونه‌ها (شکل (۵)) نشان می‌دهد که الگوی پیک‌ها از کارت JCPDS به شماره 00-042-1768 که متعلق به ساختار بلوری مونوکلینیک β -HMX است تطابق دارد. بعد از بررسی‌های به عمل آمده بر روی روش‌های اندازه‌گیری α -HMX در β -HMX، مطابق با استاندارد MIL-DTL-45444C از روش XRD برای اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی استفاده شد. در اینجا، ابتدا نمونه‌های استاندارد ۵ گرمی تهیه و طیف پراش آن‌ها در محدوده ۲۰ برابر با $50-10$ اندازه‌گیری شد. طیف دو نمونه در شکل (۶) آورده شده است. برای رسم منحنی کالیبراسیون، شدت پیک‌های پراش در ۲۰ برابر با $25/1$ و $24/1$ از روی طیف یادداشت می‌شود. برای رسم منحنی کالیبراسیون می‌بایست شدت تابش تصحیح شده بر حسب غلظت α -HMX ترسیم شود. شدت تابش تصحیح شده برای α -HMX از اختلاف بین شدت در ۲۰ برابر با $25/1$ و $24/1$ به‌دست می‌آید که شدت تابش در $24/1$ مربوط به شدت تابش زمینه است. بررسی کمی تغییرات غلظت پلی‌مورف آلفا در بتا، در محدوده غلظتی $5/25-0/32$ درصد وزنی نشان می‌دهد که رابطه خطی $115/62 + (\alpha\text{-HMX}) \times 24/8 =$ شدت با ضریب رگرسیون خطی نزدیک به $0/9978$ بین غلظت و سیگنال XRD در زاویه ذکر شده وجود دارد. از این معادله می‌توان برای اندازه‌گیری α -HMX در محصول HMX متبلور شده، استفاده نمود.

روش نیز نزدیک به $0/18$ درصد وزنی تخمین زده شد. ملاحظه می‌شود که روش طیف‌سنجی رامان نسبت به روش XRD، از دقت کمتری برخوردار است. یکی از دلایل این امر، محدودیت عملی در تهیه مخلوط‌های حاصل، و بنابراین انحراف در مقدار سیگنال به‌دست آمده است که بر روی مقدار ضریب رگرسیون خطی تأثیر منفی دارد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی حلالیت HMX در

حلال MEK

حلالیت ماده منفجره HMX در مخلوط آب و حلال MEK در محدوده دمایی $0-70$ ، 40 ، در جدول (۳) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما و غلظت حلال در آب، حلالیت HMX افزایش می‌یابد. در فرایندهای کریستالیزاسیون مواد منفجره، جهت افزایش ایمنی و کاهش اشتعال‌پذیری حلال‌های آلی، استفاده هم‌زمان آب و حلال رایج است. مشابه با گزارش ارائه شده توسط کیم و همکاران [۲۳]، از داده‌های حلالیت می‌توان برای تخمین ضریب فعالیت در شرایط تعادلی بهره جست. معادله حالت برای محاسبه تعادل جامد - مایع، زمانی که انتقالات جامد - جامد اتفاق نمی‌افتد، مطابق با معادله (۱) است:

$$\ln x_1 \gamma_1 = \frac{-\Delta H_{fus,1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,1}} \right) \quad (1)$$

که در آن، x_1 کسر مولی HMX در حلال، γ_1 ضریب فعالیت HMX، $\Delta H_{fus,1}$ آنتالپی ذوب مولی HMX، $T_{m,1}$ دمای ذوب ماده، T دمای مطلق مخلوط و R ثابت گازهاست. دمای ذوب HMX نزدیک به $155/15$ و آنتالپی ذوب آن $70154/38 \text{ J/mol}$ گزارش شده است [۲۴]. مطابق با معادله (۱) و نتایج ارائه شده در جدول (۳)، ضریب فعالیت γ_1 در هر دما با داده‌های تجربی حلالیت و مقدار دما و آنتالپی ذوب HMX قابل محاسبه است. همچنین برای محاسبه آنتالپی انحلال بلورهای HMX در مخلوط حلال - آب، مطابق با تئوری حلال ایده‌آل [۲۳]، معادله (۱) را می‌توان به‌صورت معادله (۲) قابل تغییر است:

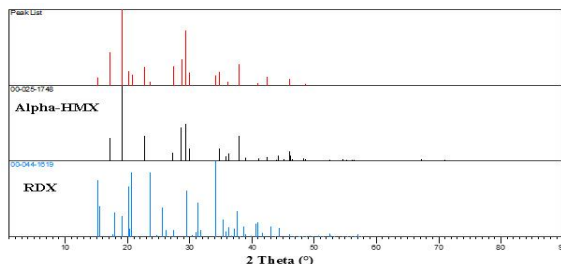
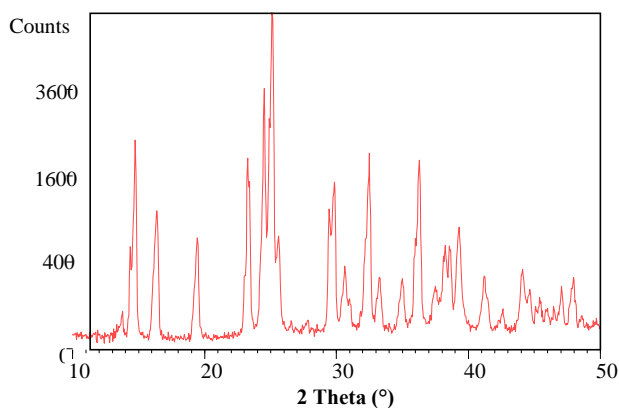
$$\ln x_1 = \frac{-\Delta H_{sol,1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,1}} \right) \quad (2)$$

که در آن، x_1 کسر مولی حل‌شونده، $\Delta H_{sol,1}$ آنتالپی انحلال ماده است. در سامانه‌های ایده‌آل، $\Delta H_{fus,1}$ برابر با $\Delta H_{sol,1}$ است که با قرار دادن ضریب فعالیت برابر با $1/0$ به‌دست می‌آید. همچنین برای سامانه‌های غیر ایده‌آل داریم: $\Delta H_{sol,1} = \Delta H_{fus,1} + \Delta H_{mix,1}$ که در آن، $\Delta H_{mix,1}$ آنتالپی اختلاط و نشان‌دهنده برهم‌کنش حلال - حل‌شونده است، در حالی آنتالپی ذوب به حلال وابسته نیست. مطابق با معادله (۲)، آنتالپی انحلال از شیب نمودار $\ln(x_1)$ بر حسب T^{-1} قابل محاسبه است. مقادیر منفی آنتالپی بیشتر اختلاط HMX در مخلوط حلال متیل‌کتون و آب نشان می‌دهد که سامانه در غلظت‌های بالاتر حلال، راحت‌تر به سمت امتزاج‌پذیری پیش می‌رود و برهم‌کنش حلال و HMX بیشتر است. البته این موضوع منجر به احتباس بیشتر حلال در درون بلورهای HMX نیز خواهد شد [۲۳ و ۲۴].

جدول ۳- کسر مولی انحلال، ضریب فعالیت، آنتالپی انحلال و اختلاط HMX در مخلوط آب و MEK.

درصد وزنی در آب MEK	T, °C	حلالیت HMX, g/100 g	x_1	γ	$\frac{d \ln(x_1)}{d(T^{-1})}$	$\Delta H_{sol,1}$, J/mol	$-\Delta H_{mix,1}$, J/mol
۱۰۰	۴۰	۲/۳۵	۰/۰۰۵۶۹	۰/۰۰۱۳	۴۹۵/۱۳	۴۱۱۶/۵۱	۶۶۰۳۷/۸۷
	۵۰	۲/۴۵	۰/۰۰۵۹۳	۰/۰۰۲۸			
	۶۰	۲/۵۷	۰/۰۰۶۲۲	۰/۰۰۵۹			
	۷۰	۲/۷۰	۰/۰۰۶۵۳	۰/۰۰۱۱۸			
۹۰	۴۰	۲/۰۸	۰/۰۰۳۸۸	۰/۰۰۱۹	۵۸۱/۸۵	۴۸۳۷/۵۰	۶۵۳۱۶/۸۸
	۵۰	۲/۱۹	۰/۰۰۴۰۸	۰/۰۰۴۱			
	۶۰	۲/۳۱	۰/۰۰۴۳۱	۰/۰۰۸۵			
	۷۰	۲/۴۵	۰/۰۰۴۵۷	۰/۰۰۱۶۹			
۸۰	۴۰	۱/۷۸	۰/۰۰۲۷۰	۰/۰۰۲۷	۷۰۶/۸۷	۵۸۷۶/۹۲	۶۴۲۷۷/۴۶
	۵۰	۱/۸۹	۰/۰۰۲۸۷	۰/۰۰۵۹			
	۶۰	۲/۰۲	۰/۰۰۳۰۶	۰/۰۰۱۲۰			
	۷۰	۲/۱۷	۰/۰۰۳۲۹	۰/۰۰۲۳۴			
۷۰	۴۰	۱/۴۵	۰/۰۰۱۸۵	۰/۰۰۳۹	۹۰۲/۳۷	۷۵۰۲/۳۰	۶۲۶۵۲/۰۸
	۵۰	۱/۵۸	۰/۰۰۲۰۲	۰/۰۰۸۳			
	۶۰	۱/۷۱	۰/۰۰۲۱۸	۰/۰۰۱۶۸			
	۷۰	۱/۸۷	۰/۰۰۲۳۹	۰/۰۰۳۲۲			
۶۰	۴۰	۱/۱۰	۰/۰۰۱۲۱	۰/۰۰۶۰	۱۲۰۶/۱۰	۱۰۰۲۷/۵۲	۶۰۱۲۶/۸۶
	۵۰	۱/۲۳	۰/۰۰۱۳۶	۰/۰۰۱۲۴			
	۶۰	۱/۳۸	۰/۰۰۱۵۲	۰/۰۰۲۴۲			
	۷۰	۱/۵۴	۰/۰۰۱۷۰	۰/۰۰۴۵۳			

استاندارد بتا تغییر باید تا ایمن تر شده، و سیالیت و چگالی آن نیز ارتقاء یابد. مقدار حلالیت HMX در حلال‌های کتون رابج با نقطه جوش پایین مانند استون و متیل اتیل کتون به نسبت پایین است و منجر به افت ظرفیت تولید کریستالیزاسیون در مقیاس‌های تولید بالا می‌شود.



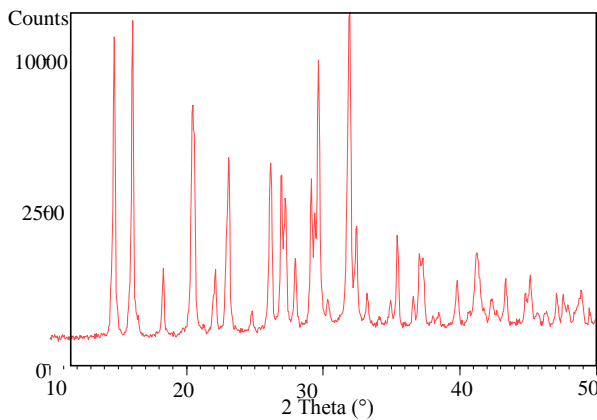
شکل ۳- طیف XRD نمونه α -HMX حاوی ناخالصی RDX (بالا) و کارت استاندارد α -HMX و RDX (پایین).

۳-۲- ارزیابی کمی طیف رامان دو پلی مورف آلفا و بتای HMX

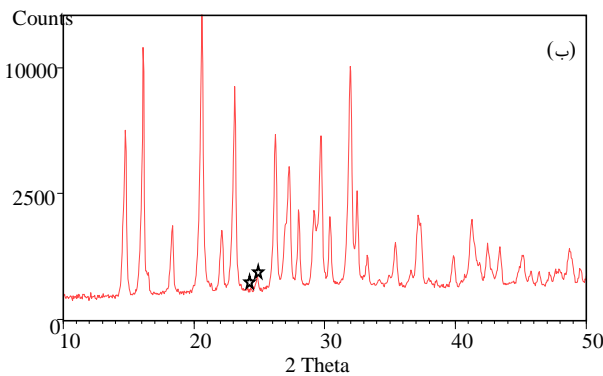
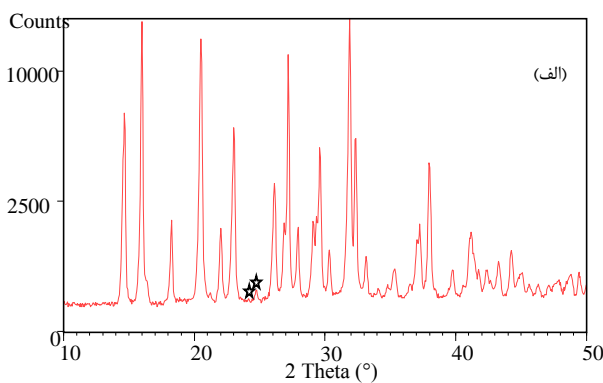
در شکل (۱) طیف رامان نمونه‌های خالص آلفا و بتا اکتوزن نمایش داده شد. طیف‌های مذکور با اطلاعات منتشر شده توسط تاپن و همکاران [۲۵] انطباق دارد. در شکل مذکور مشاهده می‌شود پلی مورف آلفا دارای یک پیک مشخص در $298/711$ بر سانتی‌متر می‌باشد که می‌تواند جهت تعیین مقدار این پلی مورف در پلی مورف بتا مورد استفاده قرار گیرد. در سایر طول موج‌های پخش رامان، مشابهت بسیار نزدیکی بین طیف رامان فازهای آلفا و بتا دیده می‌شود. برای رسم منحنی تنظیم و به دست آوردن دامنه خطی دستگاه ابتدا مقادیر $0/32$ ، $1/34$ ، $2/30$ و $5/26$ درصد از پلی مورف آلفا در بتا تهیه و طیف رامان آن‌ها بررسی شد. تعدادی از طیف‌های رامان حاصله در شکل (۷) نمایش داده شده است. با توجه به طیف‌های رامان مربوط به پلی مورف‌های آلفا و بتا خالص (شکل (۱)) و مقایسه آن با شکل (۷) مشاهده می‌شود که با افزایش در مقدار پلی مورف آلفا، تنها پیک $298/711$ تغییر شدت داده است پس می‌توان از این پیک جهت اندازه‌گیری مقدار پلی مورف آلفا در بتا استفاده کرد.

۳-۴- مطالعه کریستالیزاسیون و تبدیلات پلی مورف HMX در حلال MEK

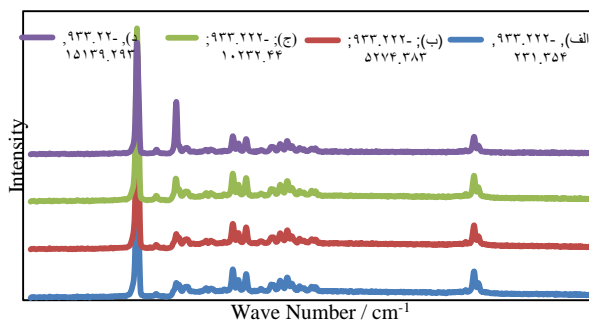
HMX خام در فرایندهای تولید صنعتی به صورت پلی مورف آلفا است و لازم است در فرایندهای کریستالیزاسیون تبخیری به صورت فرم



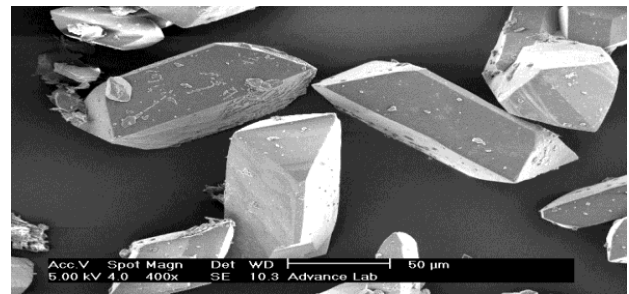
شکل ۵- طیف XRD ماده منفجره β -HMX حاوی ۵/۰ درصد وزنی α -HMX



شکل ۶- طیف استاندارد کالیبراسیون α -HMX در نمونه ۱ (الف) و ۴ (ب).

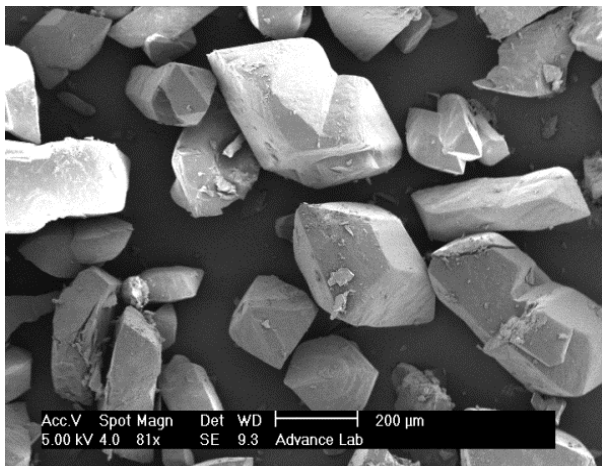


شکل ۷- طیف رامان مربوط به مقادیر الف) ۰/۳۲، ب) ۱/۳۴، ج) ۲/۳۰ و د) ۵/۲۶ درصد وزنی از پلی مورف آلفا در بتا.

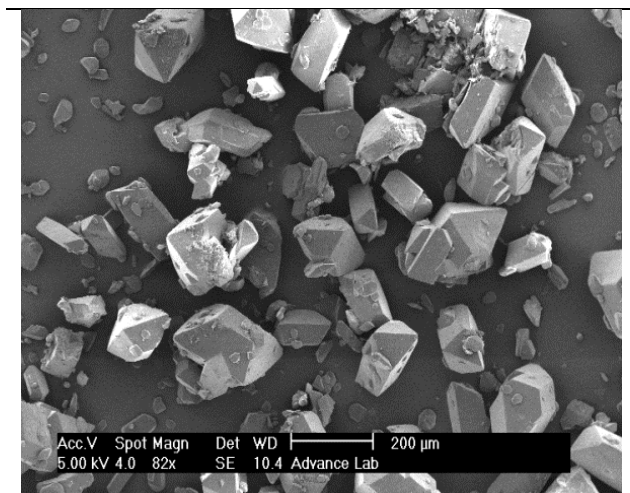


شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی از کریستال های β -HMX

مطابق با جدول (۳) مشاهده می شود که حلالیت HMX در دمای 70°C نزدیک به $2/7$ گرم در 100 گرم متیل اتیل کتون خالص است. همان طور که در بخش (۲-۳) بیان شد، مقادیر 6g ، 12g و 18g از نمونه α -HMX خام در فرایند کریستالیزاسیون تبخیری بررسی شد تا امکان تبدیلات پلی مورف در حضور HMX مازاد بر حلالیت و در شرایط هضم بررسی شود. در آزمایش هایی که مقدار نمونه مورد استفاده 6g است، ماده کامل حل می شود و به منظور افزایش زمان تبلور حلال تبخیر شده سه مرتبه به کریستالیزور بازگردانده می شود تا ذرات رشد و سیالیت بیشتری داشته باشند. همچنین در آزمایشی که مقدار نمونه 12g و 18g است، حلال تبخیر شده پنج مرتبه به کریستالیزور برگردانده شد. در ادامه طیف های حاصل از پراش پرتو ایکس بر روی نمونه های مجهول و همچنین عکس های میکروسکوپی آن ها ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود، محصول حاصل از کریستالیزاسیون 6g از α -HMX خام در حلال متیل اتیل کتون (شکل های ۸ و ۹) به طور عمده حاوی پلی مورف β -HMX و مقدار ناچیزی ناخالصی RDX است. در ادامه کریستالیزاسیون 12g و 18g از α -HMX خام نیز در حلال متیل اتیل کتون صورت گرفت. نتایج به دست آمده در این بخش، حاکی از آن بود که محصولات حاصل از کریستالیزاسیون هر دو نمونه به طور عمده حاوی پلی مورف β -HMX است و مقدار α -HMX صفر یا کمتر از حد تشخیص عملی روش آزمون XRD است (کمتر از $0/32$ درصد وزنی). انحلال و تبلور مجدد پلی مورف ها در حلال (در شرایط شبه تعادلی هضم مواد جامد در حلال) [۲۶] منجر به تبدیل کامل فازهای آلفا با شبکه بلوری ارتورمبیک به نوع پایدارتر بتا با ساختار مونوکلینیک می شود [۴]. از طرف دیگر، مطابق با تصاویر میکروسکوپی ارائه شده در شکل (۱۰)، ملاحظه می شود که اندازه ذرات با افزایش مقدار HMX در فرایند کریستالیزاسیون، کاهش می یابد. دلیل کاهش اندازه ذرات ناشی از افزایش بیشتر در فوق اشباعیت نسبی و غلبه تشکیل هسته ها نسبت به رشد ذرات است. از میان چهار شکل کنفورمری HMX، کنفورمر β دارای کمترین حساسیت، بیشترین چگالی و مطلوب ترین ویژگی های ایمنی برای مصارف نظامی را داراست. آزمون حساسیت به ضربه بر روی نمونه های α -HMX و β -HMX به ترتیب مقدار $1/4$ و $6/3$ نیوتن - متر را نشان می دهد. به عبارت دیگر، حساسیت پلی مورف بتا نسبت به بتا تا حد قابل ملاحظه ای ارتقاء می یابد. دلیل حساسیت نامطلوب تری پلی مورف آلفا را می توان به ساختار و مورفولوژی سوزنی آن ارتباط داد.



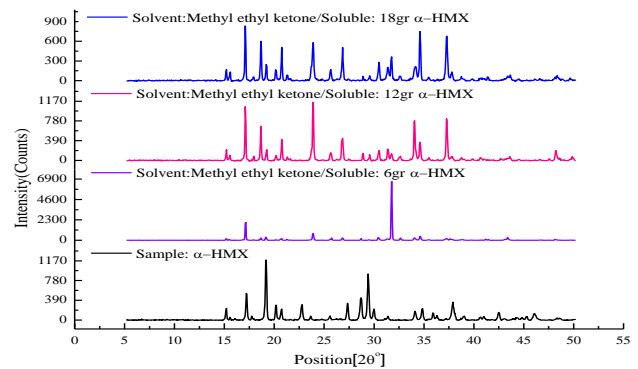
(الف)



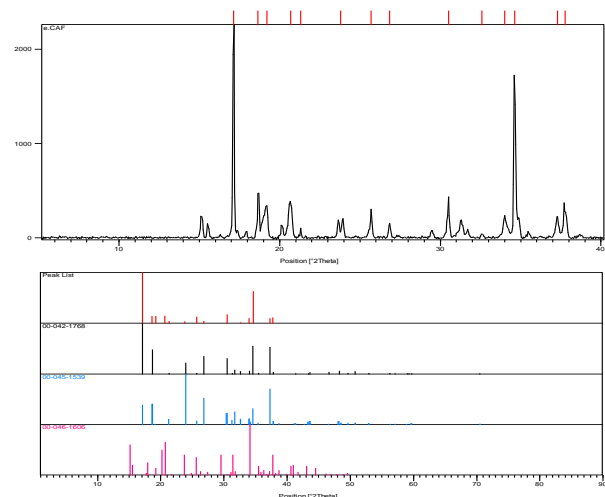
(ب)

شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپی الکترونی SEM نمونه ۶g (الف) و ۱۸ g (ب) کریستالیزه شده در ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال متیل اتیل کتون.

زیادتر می‌شود. مقادیر منفی آنتالپی اختلاط نشان می‌دهد که سامانه در غلظت‌های بالاتر حلال، راحت‌تر به سمت امتزاج‌پذیری پیش می‌رود و برهم‌کنش حلال و HMX بیشتر است. البته این موضوع منجر به احتباس بیشتر حلال در درون بلورهای HMX نیز خواهد شد. در اینجا دو روش تجزیه‌ای مناسب به‌وسیله XRD و طیف‌سنجی رامان جهت تعیین کمی مقدار پلی‌مورف نوع آلفا در محصول β -HMX ارائه شد. نتایج نشان می‌دهد که با روش XRD و رامان می‌توان α -HMX در محصول β -HMX را در محدوده غلظتی خطی ۰/۳۲-۵/۲۵ اندازه‌گیری نمود. البته در شرایط کریستالیزاسیون ارائه شده به روش هضم، که بر روی غلظت‌های مختلف HMX خام در حلال MEK انجام شد، نتایج ارزیابی‌های کمی نشان داد که مقدار α -HMX به روش XRD و رامان صفر یا کمتر از حد تشخیص عملی روش آزمون‌ها است (کمتر از ۰/۳۲ درصد وزنی). از طرف دیگر، مطابق با تصاویر میکروسکوپی SEM، اندازه ذرات با افزایش مقدار HMX در فرایند کریستالیزاسیون، کاهش می‌یابد.



شکل ۸- طیف XRD مقایسه‌ای نمونه‌های کریستالیزه شده در حلال متیل اتیل کتون با نمونه α -HMX خام.



شکل ۹- طیف XRD حاصل از کریستالیزاسیون ۶g α -HMX خام در حلال متیل اتیل کتون؛ قله‌های پراش و کارت‌های استاندارد.

۴- نتیجه‌گیری

حلالیت HMX در حلال‌های کتون با نقطه جوش پایین از جمله متیل اتیل کتون محدود است و منجر به افت ظرفیت کریستالیزاسیون HMX خام با پلی‌مورف آلفا می‌شود. حلالیت این ماده منفجره در ۱۰۰ میلی‌لیتر MEK خالص در دمای 70°C نزدیک به ۲/۷ گرم است و با افزودن آب جهت ایمن‌سازی فرایند در محلول MEK-آب با غلظت ۶۰٪، تا ۱/۵۴ گرم نیز کاهش می‌یابد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که با به‌کارگیری مقادیر ۶g، ۱۲g و ۱۸g از نمونه α -HMX خام در ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب و برگشت چند مرحله‌ای حلال تبخیر شده، امکان تبدیل کامل پلی‌مورف‌های HMX خام به نوع استاندارد بتا وجود دارد. به عبارت دیگر، در شرایط هضم ارائه شده، ظرفیت تولید محصول و تبلور مجدد آن تا حد سه برابر افزایش می‌یابد که در فرایندهای تولید صنعتی ارزشمند است. بررسی‌های کمی حلالیت نشان می‌دهد که آنتالپی اختلاط HMX در حلال MEK، نزدیک به $-660.37/87 \text{ J/mol}$ است و با افزودن آب به حلال، مقدار آن

- [۱۵] دمیری، سجاد؛ تقی زاده یوسف آباد، احسان؛ کشاورز، محمدحسین؛ کریمیان، رضا "اثر میکرودرانه‌های β -HMX بر کنترل پلی‌مورف و مورفولوژی HMX خام در فرایند نیتراسیون یکمن اصلاح شده"؛ مجله علمی-پژوهشی مواد پراسترژی، شماره، پیاپی ۲۸، ۱۳۹۴، ۱۰-۳.
- [16] Gjersoe, R. "Detection of Alpha-HMX in Beta-HMX with FTIR Diffuse Reflection Technique"; Int. Annual Conf. Fraunhofer Institut Fur Chemische Tech. 2000.
- [17] Holy, J. A.; Firsich, D. W.; Walters, R. R. "Detection of the Alpha and Gamma Polymorphs of HMX in Beta-HMX by Raman Spectroscopy"; Conf. Preceding, 1988.
- [18] Goetz, F.; Brill, T. B. "Laser Raman Spectra of CY-, P-, Y, and 6-Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine and Their Temperature Dependence"; J. Physic. Chem. 1979, 83, 340-346.
- [19] Mattos, E. C.; Moreira, E. D.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Ribeiro, A. P.; Iha, K. "Determination of the HMX and RDX Content in Synthesized Energetic Material by HPLC, FT-MIR, and FT-NIR Spectroscopies"; Quim. Nova 2004, 27, 540-544.
- [20] Tuschel, D. D.; Mikhonin, A. V.; Lemoff, B. E.; Asher, S. A. "Deep Ultraviolet Resonance Raman Excitation Enables Explosives Detection"; Appl. Spectrosc. 2010, 64, 425-432.
- [21] Konek, C. T.; Mason, B. P.; Hooper, J. P.; Stoltz, C. A.; Wilkinson, J. "Terahertz Absorption Spectra of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) Polymorphs"; Chem. Phys. Lett. 2010, 489, 48-53.
- [22] López-López, M.; García-Ruiz, C. "Infrared and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Identification of Explosives"; TRAC Trends Anal. Chem. 2014, 54, 36-44.
- [23] Kim, D. Y.; Kim, K. J. "Solubility of Cyclotrimethylene trinitramine (RDX) In Binary Solvent Mixtures"; J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 1946-1949.
- [24] Kim, K. J.; Kim, H. S.; Sim, J. S. "Solubilities of Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine In γ -Butyrolactone + Water, Dimethylsulfoxide + Water, and N-Methyl Pyrrolidone + Water"; J. Chem. Eng. Data 2013, 58, 2410-2413.
- [25] Tappen, A. S.; Renlund, A. M.; Miller, J. C. "Raman Spectroscopic Measurements to Monitor the HMX β - δ Phase Transition"; LDRD Final Report, Sandia National Laboratories, SAND2000-2927,2000.
- [26] Damiri, S.; Pouretedal, H. R.; Rahimi Ashjerdi, A. "Response Surface Optimization of the Purification Process of Cyclotrimethylenetrinitramine Explosive via Digestion in Binary Solvent Mixtures of Acetone/Water"; Sep. Sci. Technol. 2017, 52, 487-496.
- [1] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. D. "Organic Chemistry of Explosives"; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2007.
- [2] 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. Tech. 2006, 13, 404-410.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Song, X.; Wang, Y.; An, C.; Guo, X.; Li, F. "Dependence of Particle Morphology and Size on the Mechanical Sensitivity and Thermal Stability of Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine"; J. Hazard. Mater. 2008, 159, 222-229.
- [7] Basilo, T. F. "Cyclotetramethylene Tetranitramine, Encyclopedia of Explosive and Related Items"; US Department of the Army, Picatinny Arsenal, 1974, 3, 605-610.
- [8] Military Specification "HMX (Cyclotetramethylene tetranitramine)"; Mil-DTL-45444C, 1996.
- [9] Teipel, U. "Energetic Materials: Particle Processing and Characterization"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 53-150, 2005.
- [10] Levinthal, M. L. "Crystallization of Beta HMX from Nitric Acid"; US Patent 4,785,094, 1988.
- [11] Svensson, L.; Nyqvist, J. O.; Westling, L. "Crystallization Method For HMX And RDX"; US Patent 4,638,065, 1987.
- [12] Marshall, M. L. "Crystallization of Beta HMX"; US Patent 4,785,094, 1988.
- [13] Heinemeyer, K.; Nuremberg, K. R. "Process For Producing Fine-Grained β -HMX"; US Patent 4,794,180, 1988.
- [14] Voigt, H. W.; Strauss, B. "Process of Reducing Shock Sensitivity of Explosive Nitramine Compounds by Crystal Modification"; US Patent 5,099,008, 1988.