

MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TÍNH CHẤT THUỐC NỔ HMX CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TINH PHA LOÃNG

Nguyễn Mậu Vương^{1*}, Đỗ Xuân Thanh²

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả chế tạo HMX siêu nhỏ bằng phương pháp kết tinh pha loãng. HMX được kết tinh lại từ 5 dung môi: dimetyl sulfoxit (DMSO), dimetyl formamit (DMF), axetonitril (ACN), xyclohexanon (CHN) và axeton bằng cách sử dụng nước pha loãng. Các yếu tố được nghiên cứu gồm: loại dung môi, nhiệt độ dung môi và nước, tốc độ khuấy và tốc độ phun dung dịch vào nước. Các tính chất của HMX gồm: hình dạng, kích thước và phân bố cỡ hạt, pha tinh thể và độ bền nhiệt. Kết quả cho thấy, β -HMX siêu nhỏ có thể chế tạo bằng cách kết tinh pha loãng trong dung môi axeton với các yếu tố công nghệ phù hợp.

Từ khóa: Thuốc nổ HMX; Cỡ hạt; Kết tinh pha loãng.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong 4 dạng thù hình α , β , γ và δ , β -HMX là loại mong muốn vì có tỷ trọng, tốc độ nổ và nhiệt độ nóng chảy cao nhất, độ nhạy va đập nhỏ nhất. Theo tiêu chuẩn quân sự của Mỹ, HMX được chia làm 6 loại theo cỡ hạt [1]. Sử dụng các cỡ hạt HMX khác nhau để đạt được mật độ nhồi mong muốn. Ví dụ Octol cần HMX loại 1; RX-08 cần HMX loại 2 [2].

Để thu được cỡ hạt mong muốn, người ta thường dùng phương pháp từ trên xuống (nghiền cơ học) hoặc từ dưới lên (kết tinh lại).

Phương pháp nghiền cơ học dùng lực cơ học để phá vỡ hạt thuốc nổ [3]. Phương pháp này thường kém an toàn do bản chất thuốc nổ nhạy với tĩnh điện, va đập và ma sát.

Trong phương pháp kết tinh, thuốc nổ thường được kết tinh lại từ trong dung dịch. Một kỹ thuật hiện đại là dùng dung môi siêu tới hạn [4-6]. Tuy nhiên, do độ tan của thuốc nổ trong dung môi siêu tới hạn thấp, yêu cầu áp suất cực cao nên khó áp dụng thực tế. Các phương pháp kết tinh khác như bay hơi hay làm lạnh lại có hiệu suất thấp và kích thước tinh thể lớn [2, 7, 8].

Phương pháp kết tinh pha loãng có thể khắc phục được các điểm hạn chế trên do đạt được độ quá bão hòa cực nhanh, do đó, thu được tinh thể kích thước siêu nhỏ [9, 10]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo HMX siêu nhỏ bằng phương pháp kết tinh pha loãng, dùng nước làm dung môi không hòa tan.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

- β -HMX ban đầu có kích thước hạt khoảng 100 μm ;
- Dimetyl sulfoxit $\geq 99\%$; Axetonitril $\geq 99\%$; Dimetyl fomamit $\geq 99,5\%$; Xyclohexanon $\geq 99,5\%$; Axeton $\geq 99,5\%$; Nước cất.

2.2. Thiết bị

- Máy khuấy IKA-Đức, tốc độ khuấy tối đa 3000 vòng/phút;
- Đo phân bố cỡ hạt trên máy HORIBA LA-950- Japan;
- Chụp ảnh SEM trên máy JEOL JSM6360LV - Nhật;
- Chụp phổ X-ray trên máy SIEMENS D 550 Bruker- Đức;
- Phân tích nhiệt DSC trên máy Netzsch STA 409 PC/PG.

2.3. Phương pháp thực hiện

Cho 100 mL nước cất vào bình thủy tinh 500 mL. Nhiệt độ nước có thể điều chỉnh được. Vừa khuấy vừa tiến hành bơm dung dịch HMX vào với tốc độ nhất định (50 mL dung dịch, nồng độ 3

g HMX/100 mL dung môi). Kết thúc bơm lọc dung dịch thu HMX, sấy khô và kiểm tra các tính chất (bề mặt, cỡ hạt, pha tinh thể và tính chất nhiệt).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của dung môi đến hình dạng và pha tinh thể HMX

Sử dụng các dung môi hữu cơ để hòa tan HMX: dimetyl sulfoxit (DMSO), dimetyl fomamit (DMF), axetonitril (ACN), xyclohexanon (CHN) và axeton.

Điều kiện thí nghiệm được liệt kê trong bảng 1 (thí nghiệm 1-5), trong đó, các thông số tiến hành được cố định, trừ loại dung môi.

Tinh thể HMX ban đầu có hình lăng trụ và kích thước hạt khoảng 100 μm (hình 1a). Phổ XRD cho biết HMX ở dạng β (hình 1a').

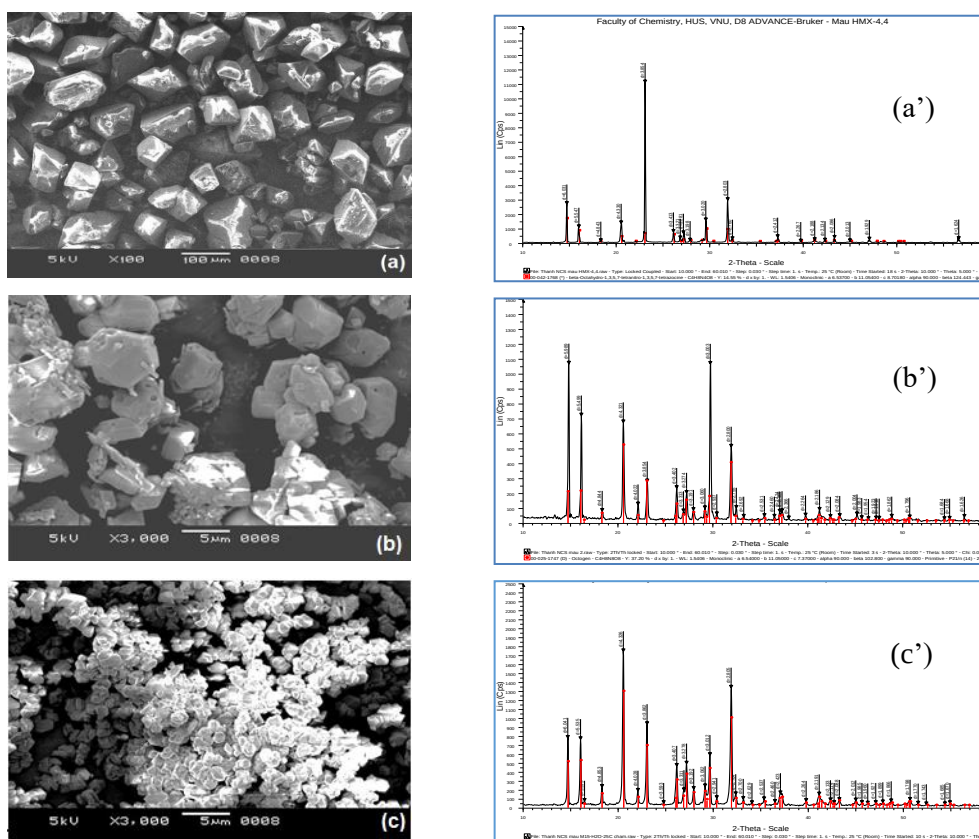
Khi kết tinh lại trong DMSO, HMX có hình phiến và đĩa, dạng γ -HMX.

Khi kết tinh lại trong DMF, HMX có hình dạng không đồng đều, hỗn hợp β và γ -HMX.

HMX kết tinh lại trong ACN là hỗn hợp lăng trụ và phiến, hỗn hợp β và γ -HMX.

Trường hợp kết tinh lại trong axeton và xyclohexanon sẽ thu được β -HMX.

Hình 1: (b,b') và (c,c') lần lượt là β -HMX kết tinh lại trong CHN và axeton.



Hình 1. Ảnh SEM và XRD của HMX ban đầu (a,a'); (b,b') kết tinh lại trong CHN; và (c, c') trong axeton.

Kích thước hạt HMX kết tinh lại bằng phương pháp pha loãng trong cả 5 dung môi đều nhỏ hơn nhiều so với HMX ban đầu (dưới 10 μm so với 100 μm ban đầu). Tuy nhiên, chỉ trong axeton và xyclohexanon mới thu được β -HMX. Đối với xyclohexanon, hiệu suất thu HMX thấp do độ tan của xyclohexanon trong nước thấp (2,3 g CHN/100 g nước - CAS No: 108-94-1). Tinh

thể β -HMX thu được cyclohexanon có nhiều vết nứt bề mặt hơn từ axeton. Do đó, axeton là dung môi thích hợp để chế tạo β -HMX có kích thước nhỏ.

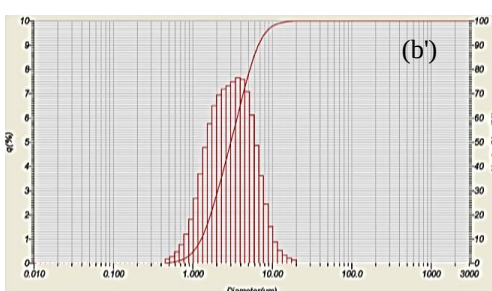
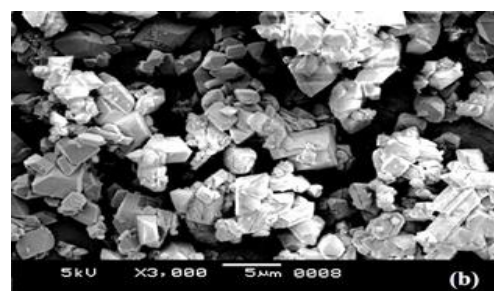
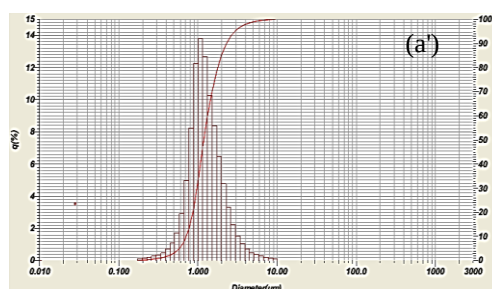
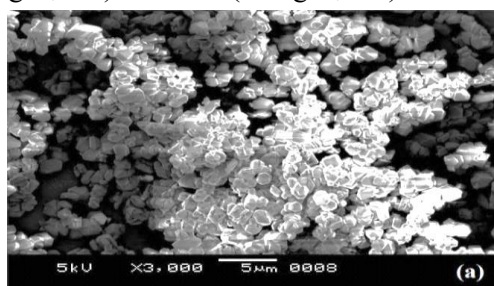
Bảng 1. Điều kiện kết tinh pha lỏng và kết quả thu được.

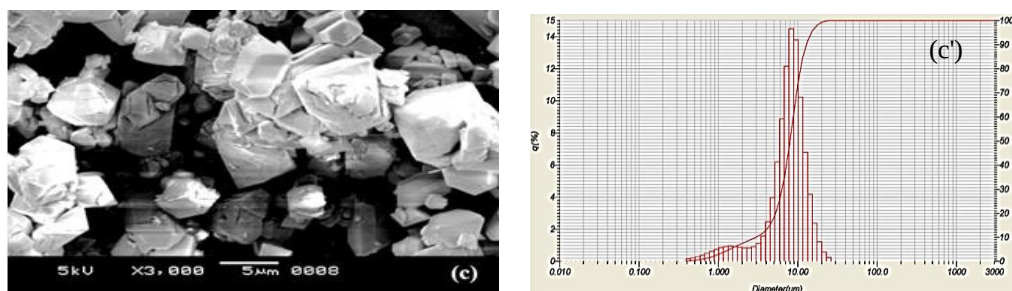
TT	Dung môi	Nhiệt độ dung dịch (°C)	Nhiệt độ nước (°C)	Tốc độ khuấy (vòng/phút)	Tốc độ bơm dung dịch (mL/phút)	Kết quả					Pha tinh thể	Hình dạng tinh thể HMX
						Kích thước hạt (μm)						
						D ₁₀ [*]	D ₅₀	D ₉₀	Trung bình			
1	DMSO	25	0	500	0,005	-	-	-	-	γ	Đũa, phiên	
2	DMF	25	0	500	0,005	-	-	-	-	β+γ	Lăng trụ, phiên	
3	ACN	25	0	500	0,005	-	-	-	-	β+γ	Lăng trụ, phiên	
4	CHN	25	0	500	0,005	-	-	-	-	β	Lăng trụ	
5	Axeton	25	0	500	0,005	0,7082	1,1871	2,3017	1,41571	β	Lăng trụ	
6	Axeton	50	0	500	0,005	1,2736	3,0151	6,6907	3,62285	β	Lăng trụ	
7	Axeton	25	25	500	0,005	3,0171	8,0139	12,9268	8,15447	β	Lăng trụ	
8	Axeton	25	0	1000	0,005	0,5977	1,0244	2,0258	1,22806	β	Lăng trụ	
9	Axeton	25	0	250	0,005	1,4691	4,3201	15,1116	6,43928	β	Lăng trụ	
10	Axeton	25	0	500	0,025	0,9157	1,7578	3,8758	2,68420	β	Lăng trụ	
11	Axeton	25	0	500	0,12	2,7039	6,6188	11,3371	6,76819	β	Lăng trụ	

*D₁₀: 10% số hạt có kích thước nhỏ hơn giá trị này.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch axeton và nước

Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ (°C) axeton/nước = 25/0 (thí nghiệm 5), 50/0 (thí nghiệm 6) và 25/25 (thí nghiệm 7).





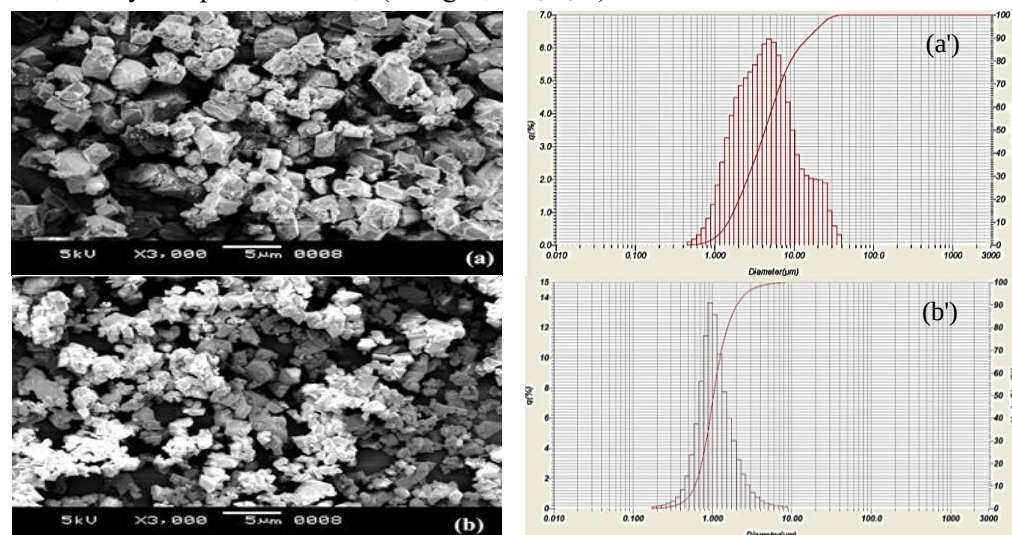
Hình 2. Ảnh SEM, phân bố cỡ hạt trong điều kiện nhiệt độ dung dịch/nước ($^{\circ}\text{C}$):
(a, a') 25/0; (b, b') 50/0; (c, c'): 25/25.

So sánh với HMX kết tinh lại khi nhiệt độ axeton/nước = 25/0 ($^{\circ}\text{C}$), kích thước hạt trung bình khi nhiệt độ axeton/nước = 50/0 và 25/25 lớn hơn, dải phân bố rộng hơn. Kích thước hạt trung bình lần lượt là: 1,41 μm ; 3,62 μm và 8,15 μm . Phân bố cỡ hạt lần lượt là 0,197-10,097 μm ; 0,510-19,904 μm và 0,445-26,111 μm .

Ảnh hưởng của nhiệt độ có thể giải thích như sau: độ tan của HMX, thời gian tạo mầm kết tinh, tốc độ khuếch tán của axeton và nước tăng khi nhiệt độ tăng. Kết quả là sự tạo mầm tinh thể HMX có thể xảy ra sau khi đã trộn đều hoàn toàn dung dịch axeton với nước. Do đó, tinh thể HMX phát triển trong toàn thể tích nước và kích thước tinh thể tăng khi tăng nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp, thời gian tạo mầm giảm do độ quá bão hòa lớn và tốc độ khuếch tán của dung dịch và nước giảm. Thêm nữa, có thể sự tạo mầm đã xảy ra trước cả khi trộn lẫn giữa các giọt dung dịch và nước do kích thước của các giọt dung dịch rất nhỏ.

3.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Thí nghiệm thực hiện ở các tốc độ khuấy 250; 500; 1000 vòng/phút để nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến phân bố cỡ hạt (thí nghiệm 5; 8; 9).



Hình 3. Ảnh SEM và phân bố cỡ hạt theo tốc độ khuấy vòng/phút (a, a') 250; (b, b') 1000.

Phân bố cỡ hạt ở tốc độ thấp 250 vòng/phút khá rộng (từ 0,510-39,234 μm) với kích thước hạt trung bình 6,44 μm . Phần trăm cỡ hạt nhỏ hơn 10 μm chỉ là 82%, ở tốc độ 500 và 1000 vòng/phút là 100%.

Ở tốc độ tăng lên 500 vòng/phút (thí nghiệm 5), kết quả như hình 2 (a,a'), phân bố cỡ hạt hẹp hơn (0,197-10,097 μm) với kích thước hạt trung bình 1,41 μm .

Ở tốc độ 1000 vòng/phút, phân bố cỡ hạt và kích thước hạt trung bình thay đổi không đáng kể

so với ở tốc độ 500 vòng/phút, lần lượt là 0,197-8,816 μm và 1,23 μm). Tuy nhiên, phần trăm cỡ hạt dưới 1 μm lần lượt là 33% và 48% cho tốc độ khuấy 500 và 1000 vòng/phút.

Tăng tốc độ khuấy làm tăng tốc độ trộn lẫn của các chất lỏng, giúp các tinh thể kết tinh lại phân bố đồng đều trong toàn khối chất lỏng, ngăn khả năng tích tụ cục bộ của các hạt, tăng lực va đập cũng như tần số va chạm trong thiết bị phản ứng giữa các hạt. Vì vậy, tốc độ khuấy lớn sẽ cho kích thước nhỏ hơn. Ở tốc độ 500 và 1000 vòng/phút, ta thấy sự thay đổi kích thước hạt không đáng kể nên sẽ chọn thực hiện ở 500 vòng/phút.

3.4. Ảnh hưởng tốc độ phun dung dịch

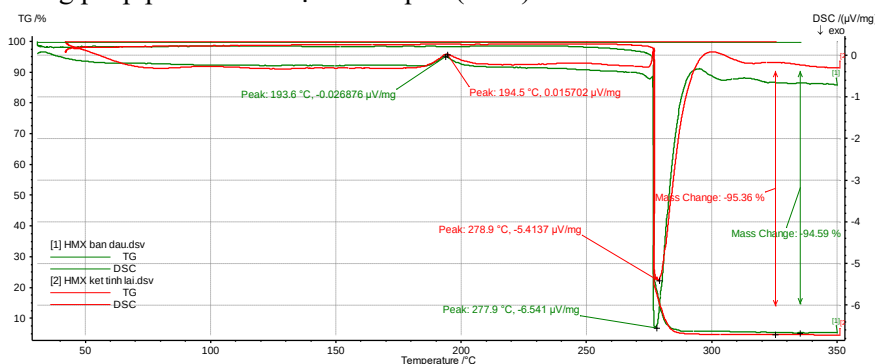
Ảnh hưởng của tốc độ phun dung dịch HMX vào nước đến cỡ hạt được nghiên cứu ở 3 giá trị tốc độ: 0,005; 0,025 và 0,120 L/phút (thí nghiệm 5; 10; 11).

Ở tốc độ phun lớn nhất 0,120 L/phút, kích thước hạt trung bình và phân bố cỡ hạt lớn nhất (lần lượt là 6,77 μm ; 0,510-19,904 μm ; 85% < 10 μm). Ở tốc độ phun thấp hơn 0,025 L/phút, kích thước hạt trung bình và khoảng phân bố cỡ hạt nhỏ hơn (lần lượt 2,68 μm ; 0,296-39,234 μm và 97% < 10 μm). Kích thước hạt trung bình nhỏ nhất ở tốc độ phun thấp nhất 0,005 L/phút (1,41 μm và 100% số hạt < 10 μm).

Dung dịch HMX trong axeton được phun qua kim phun đường kính nhỏ 0,21 mm. Trước tiên dung dịch sẽ tạo thành màng, sau đó, phân tán thành các hạt nhỏ do cân bằng giữa sức căng bề mặt và lực ly tâm. Nếu tốc độ phun quá lớn, dung dịch đến bề mặt nước ở dạng màng chất lỏng hoặc các hạt dung dịch kích thước lớn (các hạt nhỏ kết hợp lại do sức cản không khí), do đó, tinh thể tạo thành có kích thước lớn.

3.5. Độ bền nhiệt của sản phẩm kết tinh lại

Độ bền nhiệt của sản phẩm HMX kết tinh lại trong thí nghiệm 5 được so sánh với HMX ban đầu bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai quét (DSC).



Hình 4. DSC ở tốc độ 10 °C/phút của HMX ban đầu và sau khi kết tinh lại.

Kết quả cho thấy, pic nhiệt độ phân hủy của HMX kết tinh lại là 278,9 °C, cao hơn 1 °C so với HMX ban đầu (277,9 °C). Nhiệt độ chuyển pha ($\beta \rightarrow \delta$) cũng tăng 0,9 °C (từ 193,6 °C lên 194,5 °C). Như vậy, HMX kết tinh lại bền nhiệt hơn.

4. KẾT LUẬN

- Khi kết tinh lại, tinh thể HMX thu được đều có cỡ hạt trung bình nhỏ hơn 10 μm và nhỏ hơn nhiều so với HMX ban đầu (100 μm).

- Trong 5 dung môi nghiên cứu DMSO, DMF, ACN, CHN và axeton, HMX kết tinh lại từ axeton và xyclohexanon có dạng thù hình β . Trong các dung môi còn lại, HMX có dạng γ (DMSO), hỗn hợp β và γ (DMF và ACN).

- Khi dùng dung môi axeton với điều kiện kết tinh: nhiệt độ dung dịch 25 °C, nhiệt độ nước 0 °C, tốc độ khuấy 500 vòng/phút, tốc độ phun dung dịch 0,005 L/phút thu được β -HMX hình lăng

trụ, kích thước hạt trung bình 1,41 μm , khoảng phân bố cỡ hạt 0,197-10,097 μm và pic nhiệt độ phân hủy là 278,9 $^{\circ}\text{C}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. MIL-DTL-45444C- Amendment 1, “Detail specification HMX (Cyclotetramethylenetetranitramine)”, U. S. Army ARDEC (1999).
- [2]. Souraseni Basu, Gawande N. M., Apte M. E., Narasimhan V. L., “Crystallization of HMX in acetone-water system”, Indian Journal of chemical technology, **Vol.11** (2004), pp. 575-581.
- [3]. Yi WANG, Wei JIANG, Xiaolan SONG, Guodong DENG and Fengsheng LI, “Insensitive HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) nanocrystals fabricated by high-yield, low-cost mechanical milling”, Central European Journal of Energetic Materials, **Vol.10**, No. 2 (2013), pp. 277-287.
- [4]. Chang-Ki Kim, Byung-Chul Lee, Youn-Woo Lee, and Hyoun Soo Kim, “Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX (cyclotetramethylenetetranitramine) using supercritical carbon dioxide as antisolvent”, Korean J. Chem. Eng., **Vol.26**, No. 4 (2009), pp. 1125-1129.
- [5]. Soo-Jung Kim, Byoung-Min Lee, Byung-Chul Lee, Hyoun-Soo Kim, Hwayong Kim, Youn-Woo Lee, “Recrystallization of cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) using gas anti-solvent (GAS) process”, Journal of Supercritical Fluids, **Vol.59** (2011), pp. 108-116.
- [6]. Byoung-Min Lee, Soo-Jung Kim, Byung-Chul Lee, Hyoun-Soo Kim, Hwayong Kim, and Youn-Woo Lee, “Preparation of Micronized β -HMX Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent”, Ind. Eng. Chem. Res., **Vol.50** (2011), pp. 9107-9115.
- [7]. Antoine E. D. M. van der Heijden and Richard H. B. Bouma, “Crystallization and Characterization of RDX, HMX, and CL-20”, Crystal Growth & Design, **Vol.4**, No. 5 (2004), pp. 999-1007.
- [8]. Hartmut Krober, Ulrich Teipel, “Crystallization of Insensitive HMX”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **Vol.1** (2008), pp. 33-36.
- [9]. Yadollah Bayat, Mohammad Eghdamtalab, and Vida Zeynali, “Control of the Particle Size of Submicron HMX Explosive by Spraying in Non-Solvent”, Journal of Energetic Materials, **Vol.28** (2010), pp. 273-284.
- [10]. Yadollah Bayat, Seyed Hamed Mousavi, Fatemeh Bayat, Gholamhossein Rastegar Nasab, Tahereh Gholamhosseini, “Preparation nano sized HMX by using ultrasonic waves”, Nanomaterials: Applications and Properties, **Vol.2** (2011), pp. 322-327.

ABSTRACT

SOME FACTORS AFFECTING THE PROPERTIES OF HMX PREPARED BY DROWNING-OUT RECRYSTALLIZATION

This paper presents the preparation of superfine HMX (Octogen) by drowning-out recrystallization. HMX was recrystallized from 5 different solvents: dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), acetonitrile (ACN), cyclohexanone (CHN), and acetone by using an aqueous antisolvent of water. Process parameters such as type of solvent, solvent and water temperature, agitation rates, and additional rates of solution were studied. The properties of the resulting HMX, including shape, cumulative size and volume density distribution, crystal phase, and thermal stability were characterized. The results suggested that the superfine β -HMX could be prepared by drowning-out recrystallization in acetone solvent by choosing suitable process parameters.

Keywords: HMX explosives; Particle size; Drowning-out recrystallization.

Nhận bài ngày 28 tháng 4 năm 2021

Hoàn thiện ngày 30 tháng 5 năm 2021

Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 6 năm 2021

Địa chỉ: ¹Viện Thuốc phóng Thuốc nổ - Tổng cục Công nghiệp quốc phòng;

²Tổng cục Công nghiệp quốc phòng.

*Email: tptnvuong@gmail.com.