

ÖZET**ENERJİK MALZEMELERİN KOKRİSTALİZASYON YÖNTEMİ**

5 Buluş, HNIW/HMX ve HNIW/TNT enerjik malzemelerinin kokristalizasyon yöntemi ile ilgilidir. Buluş, daha özel olarak, çözücü ortamında ultrasonik kristalizasyon yöntemi kullanılarak HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi için bir kristalizasyon yöntemi ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. heksanitroheksaazaisowurtzitane/oktagen (HNIW/HMX) kokristali veya heksanitroheksaazaisowurtzitane/trinitrotoluen (HNIW/TNT) kokristali elde edilmesi için kokristalizasyon yöntemi olup özelliği;

- i. HNIW ile birlikte HMX veya TNT'nin uygun hacimli kap içerisine alınması,
- ii. kaba; gram HNIW başına 8-140 ml olacak şekilde 2-propanol veya etanol ilave edilmesi,
- iii. kabın, banyo sıcaklığı 20-55°C olan ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmesi veya kap içerisine ultrasonik prob daldırılması ve 15-50 dakika boyunca ultrasonik etkiye maruz bırakılması,
- iv. süre sonunda kap içerisindeki süspansiyonun vakum filtrasyonu ile filtre edilmesi,
- v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW/HMX veya HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi

işlem adımlarını içermesidir.

2. İstem 1'e göre bir yöntem olup özelliği; HNIW/HMX kokristalinin elde edilmesi için,

- i. 2:1 molar oranında veya 1:1 molar oranında HNIW:HMX'in uygun hacimli kap içerisine alınması,
- ii. kaba gram HNIW başına 50-140 ml olacak şekilde 2-propanol ilave edilmesi,
- iii. kabın, banyo sıcaklığı 30-55°C olan ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmesi veya kap içerisine ultrasonik prob daldırılması ve 50 dakika ultrasonik etkiye maruz bırakılması,
- iv. 50 dakika sonunda kap içerisindeki süspansiyonun vakum filtrasyonu ile filtre edilmesi,
- v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW/HMX kokristallerinin elde edilmesi

işlem adımlarını içermesidir.

3. İstem 1'e göre bir yöntem olup özelliği; HNIW/HMX kokristalinin elde edilmesi için;
- i. 2:1 molar oranında veya 1:1 molar oranında HNIW:HMX'in uygun hacimli bir kap içerisine alınması,
 - ii. kaba gram HNIW başına 8-15 ml etanol ilave edilmesi,
 - 5 iii. kabın, banyo sıcaklığı 30-55°C olan ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmesi veya kap içerisine ultrasonik prob yerleştirilmesi ve 15 dakika ultrasonik etkiye maruz bırakılması,
 - iv. 15 dakika sonunda kap içerisindeki süspansiyonun vakum filtrasyonu ile filtre edilmesi,
 - 10 v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW/HMX kokristallerinin elde edilmesi

işlem adımlarını içermesidir.

4. İstem 1'e göre bir yöntem olup özelliği; HNIW/TNT kokristalinin elde edilmesi için;
- i. 1:1 molar oranında HNIW:TNT'nin uygun hacimli kap içerisine alınması,
 - 15 ii. kaba gram HNIW başına 8-20 ml etanol ilave edilmesi,
 - iii. , banyo sıcaklığı 20-45°C olan ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmesi veya kap içerisine ultrasonik prob daldırılması ve 25 dakika boyunca ultrasonik etkiye maruz bırakılması,
 - iv. 25 dakika sonunda kap içerisindeki süspansiyonun vakum filtrasyonu ile
 - 20 filtre edilmesi,
 - v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW ve TNT kokristallerinin elde edilmesi

işlem adımlarını içermesidir.

5. İstem 1-4'ten herhangi birine göre bir yöntem olup özelliği, bahsi geçen kabın
- 25 kullanılacak çözelti ile etkileşmeyen metal, plastik veya camdan mamul olmasıdır.

6. İstem 2'ye göre bir yöntem ile üretilen HNIW/HMX kokristali.

7. İstem 3'e göre bir yöntem ile üretilen HNIW/HMX kokristali.
8. İstem 4'e göre bir yöntem ile üretilen HNIW/TNT kokristali.

TARİFNAME

ENERJİK MALZEMELERİN KOKRİSTALİZASYON YÖNTEMİ

Buluşun İlgili Olduğu Teknik Alan

- 5 Buluş, heksanitroheksaazaisowurtzitane/oktogen (HNIW/HMX) ve heksanitroheksaazaisowurtzitane/trinitrotoluen (HNIW/TNT) enerjik malzemelerinin kokristalizasyon yöntemi ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

- 10 Enerjik malzemeler, salınabilen yüksek miktarda depolanmış kimyasal enerjiye sahip bir malzeme sınıfıdır. Tipik enerjik malzeme sınıfları, patlayıcılar, piroteknik bileşimler, itici gazlar ve yakıtlardır. Enerjik malzemeler kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı enerji seviyelerine sahiptir. Oktogen (HMX), trinitrotoluen (TNT) veya heksanitroheksaazaisowurtzitane (HNIW veya CL-20) enerjik malzemelere örnek
15 gösterilebilir. HMX ve CL-20 gibi enerjik malzemeler, çeşitli uygulamalarda, itici bileşimlerde, plastik ve enerjik bağlayıcı patlayıcılarda kullanılmaktadır.

HMX, askeri preslenebilir patlayıcı bileşikler alanında kullanımı uzun yıllardır bilinen kristal yapıda patlayıcı bileşiktir. Oktogen olarak da adlandırılan HMX, siklotetrametilentetranitramin ($C_4H_8N_8O_8$) formülüne sahiptir. HMX, kimyasal olarak
20 heksogen (RDX) ile ilişkili, güçlü ve nispeten duyarsız bir nitroamin yüksek patlayıcıdır. HMX'in moleküler yapısı, her bir nitrojen atomuna bir nitro grubu eklenmiş, alternatif karbon ve nitrojen atomlarından oluşan sekiz üyeli bir halkadan oluşur.

HNIW veya CL-20 olarak da adlandırılan heksanitroheksaazaisowurtzitan, $C_6H_6N_{12}O_{12}$ formülüne sahip bir nitroamin patlayıcıdır. CL-20'nin yapısı ilk olarak 1979'da Dalian
25 Kimya Fizik Enstitüsü tarafından önerilmiştir. 1980'lerde CL-20, China Lake tesisi tarafından öncelikle itici yakıtlarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. HNIW, geleneksel HMX'ten daha iyi bir oksitleyici-yakıt oranına sahiptir. Geleneksel HMX bazlı iticilerden

%20 daha fazla enerji yayar ve geleneksel yüksek enerjili iticilere ve patlayıcılara göre çok daha üstündür.

Trinitrotoluen (TNT), veya 2,4,6-trinitrotoluen, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ formülüne sahip bir kimyasal bileşiktir. Bu sarı renkli katı formundaki malzeme patlayıcı özelliği göstermesinin yanı sıra çeşitli kimyasal malzemelerin sentezinde de reaktif olarak kullanılabilir. Diğer patlayıcıların sahip olduğu enerji değeri genellikle TNT'nin sahip olduğu enerji değerine kıyasla verilmektedir.

HNIW, HMX ve TNT ile kıyaslandığında daha yüksek enerji ve daha yüksek hassasiyete sahiptir. Mevcut literatürdeki enerjik malzemeler incelendiğinde yüksek enerjiye sahip patlayıcıların çoğunlukla yüksek darbe ve sürtünme hassasiyetine sahip olduğu gözlenmektedir. Yüksek enerjiye sahip enerjik malzemelerin güvenlik seviyelerinin artırılması ve kullanım alanlarının genişletilebilmesi için bağlayıcı ya da sağırlaştırıcı ajanlar eklenmesi gibi farklı yöntemler uygulanmasına karşın toplam enerjinin de düştüğü gözlenmektedir [1].

Yüksek enerji değeri korunarak hassasiyet değerlerini iyileştirmek amacıyla; yüksek enerjili ve yüksek hassasiyete sahip enerjik malzemeler, daha düşük enerji ve daha düşük hassasiyete sahip enerjik malzemeler ile kokristal haline getirilmektedir. Kokristalizasyon yöntemi ilk olarak farmasötik alanında ilaç etkin bileşenlerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılmış olup bu alanda alınan olumlu sonuçların diğer alanlarda çalışan araştırmacıların da dikkatini çekmiştir. Kokristal tanımı literatürde tartışmalı bir konu olsa da kokristal ortam koşullarında iki ya da daha fazla nötr moleküler yapının saf hallerinde tek bir kristal yapısı içerisinde bulunması şeklinde tanımlanabilir. Kokristaller tuz yapısından farklıdır. Burada iyonlaşabilen gruplar ve proton alışverişi ile yüklü hale gelen gruplar söz konusu değildir. Moleküller yüksüz ve orijinal molekül yapılarını koruyarak yeni bir yapı oluştururlar. Yeni yapılar oluşurken kovalent olmayan zayıf etkileşimler (hidrojen bağları, π - π etkileşimleri, aromatik halka etkileşimleri, C-H—nitro etkileşimleri, π -nitro etkileşimleri) ile moleküller birbirleri ile etkileşerek sintonlar üzerinden daha büyük yapılar oluştururlar. Enerjik malzeme alanında ilgili yöntem kullanılmaya başlanmış olup 2010 yılında ilk çalışma yayınlanmıştır. Enerjik malzemeleri kokristal haline getirmek için buharlaştırma ile kristalizasyon, çözücü/anti çözücü

kristalizasyonu, çözücü ortamında kristalizasyon, püskürtmeli kurutucu ile kristalizasyon, soğutma ile kristalizasyon, toplu öğütücü ile kokristalizasyon, dondurarak kurutma ile kristalizasyon ya da katı faz etkileşimleri ile kristalizasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır.

HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi için tekniğin bilinen durumunda yer alan mevcut yöntemler incelendiğinde çözücü/anti-çözücü yöntemi ile kokristalizasyon, buharlaştırma ile kokristalizasyon ve çözelti ortamında kokristalizasyon tekniklerinin daha sık kullanıldığı gözlenmektedir. Buharlaştırma ile kokristalizasyon yöntemi incelendiğinde HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri elde edilmesi için çok düşük miktarlarda çalışılabildiği, ölçek büyütmeye yatkın olmadığı ve günler/haftalar süresi sonunda ürün alınabildiği gözlenmektedir. Çözücü/anti çözücü yöntemi incelendiğinde ise HNIW, HMX ve TNT'nin çözücüler içerisindeki çözünürlük farkları, anti-çözücü içerisindeki çözünürlük farkları nedeni ile uygun çözücü ve anti-çözücünün belirlenmesi detaylı ön çalışma gerektirmekte, ayrıca kullanılan enerjik malzeme girdi bileşenleri yöntemdeki değişikliklere bağlı olarak kokristal yapısına geçmeden ayrı ayrı kristalize olabilmektedir. Kullanılan çözücü ve anti-çözücünün tipine bağlı olarak kokristal oluşmasına rağmen girdi bileşenlerinin farklı polimorflarının ayrıca ortamda oluşabildiği ve elde edilen son ürünün saflığını ve kalitesinin düştüğü de gözlenmektedir. Bunun önüne geçilebilmesi için çoğunlukla kristalizasyon sonrasında ileri yıkama ve saflaştırma adımlarının uygulanması gerekmektedir. Çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yönteminin diğer bir dezavantajı ise ekipman olarak hassas dozajlama ekipmanı, etkili mekanik karıştırıcı, çözücü tankı ve anti-çözücü için tankı, sirkülatörler gibi birçok ekipmanın kullanılması gerekliliğidir. Ölçek büyütme ihtiyacı olduğunda çözücü sıcaklığı, anti-çözücü sıcaklığı, karıştırma hızı, ilave hızı gibi parametrelerin tekrar tekrar çalışılmasına ihtiyaç duyulmakta, ayrıca kristalizasyon süresi buna bağlı olarak yine saatler sonunda gerçekleştirilebilmektedir. Diğer bir kokristalizasyon yöntemi olan çözücü ortamında kokristalizasyon yönteminde ise kristalizasyon için tek bir çözücü ya da çözücü karışımı kullanılmakta, ayrıca tek bir reaktör içerisinde sirkülatör ve mekanik karıştırma ekipmanları kullanılarak kokristalizasyon gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı için ise kullanılan çözücü tipi ve sıcaklığına bağlı olarak kokristalizasyon süresinin yine diğer yöntemlerde olduğu gibi saatler sonunda, çoğunlukla 6-14 saat civarında olması örnek olarak verilebilir. Ayrıca, HNIW'nin ortamda su bulunması durumunda alfa fazına geçmeye

yatkın olması ve kokristalizasyon süresinin uzun olması sebebiyle son ürün içerisinde çözücü/anti-çözücü yönteminde de gözlenebildiği gibi girdi bileşenleri kalabilmekte ve yine ileri saflaştırma adımlarının gerçekleştirilmesine ihtiyaç duyulabilmektedir. HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi için kullanılan diğer yöntemler ise püskürtmeli kurutucu ve toplu öğütücü ile kokristalizasyon şeklinde olup bu yöntemlerle çoğunlukla nano boyuta sahip kokristaller elde edilmektedir. Nano ölçekli malzemelerin patlayıcı formülasyonlarında kullanımı ise kısıtlıdır.

Mevcut teknikteki çalışmalar incelendiğinde farklı birçok enerjik malzeme ile farklı kombinasyonlarda elde edilmiş kokristaller bulunmasına karşın çalışmaların çoğunun HNIW, HMX ve TNT patlayıcılarının askeri alanda kullanımlarının da ön planda olmasıyla HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri eldesine yoğunlaştığı gözlenmektedir. Askeri uygulamalarda kullanılabilecek nitelikteki HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri eldesi için sık kullanılan yöntemler ise çözücü/anti-çözücü kokristalizasyonu ve çözücü ortamında kokristalizasyon teknikleri kullanılmaktadır. Tekniğin bilinen durumunda aynı tip kokristaller elde edilmesine karşın araştırmacılar kokristalizasyon yönteminde değişiklikler gerçekleştirerek özgün özelliklere sahip ürünler ile yeni çalışmalar ortaya koymuştur.

Mevcut teknikte yer alan US20160033250A1 numaralı patent başvurusu, mühimmat, itki sağlayıcılar ve patlayıcı olarak kullanılmak üzere kokristal şeklinde patlayıcı bir malzeme içeren bileşimler ile ilgilidir. Bu bileşim 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane (CL-20 veya HNIW) ve en az bir enerjik malzeme içerir. Enerjik malzemeler arasında 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) ve 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (HMX) bulunur. Söz konusu başvuruda ayrıca, CL-20 ve en az bir enerjik materyalden oluşan bir kokristal oluşturmaya yönelik bir yöntem açıklanmakta, burada bileşikler uygun bir kapta birleştirilerek rezonans akustik karıştırmaya tabi tutulmaktadırlar. Bu dokümanda verilen 1, 2 ve 3 numaralı örneklerde HNIW/TNT kokristalleri, 4, 5 ve 6 numaralı örneklerde ise HNIW/HMX kokristalleri çözeltiden buharlaştırma ile ya da süspansiyonun mekanik olarak çalkalanması ile elde edilmektedir. Bu yöntemde kullanılan sonikasyon işlemi buharlaştırma ile gerçekleştirilen kokristalizasyon işlemi için ön hazırlık adımıdır. çözme işlemini daha homojen ya da daha hızlı şekilde yapmak için kullanılmaktadır,

doğrudan kristalizasyon için kullanılmamaktadır. US20160033250A1 numaralı patent başvurusuna konu yöntemde kristalizasyon süresinin uzun olması ve çözücünde bulunma ihtimali olan nem/su nedenli ile girdi bileşenlerinden HNIW'nin kokristal yapısına geçmeden α -HNIW formuna dönüşme ihtimali bulunması ve çözücülerin kristalizasyondan önce kurutulmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, buharlaştırma ile kokristalizasyon gerçekleştirildiği için elde edilen ürünün ortalama parçacık boyutu değerleri çok yüksek çıkmaktadır ve formülasyon seviyesinde kullanılma uygun değildir. Ek olarak, buharlaştırma yöntemi teknik olarak tekrarlanabilirliği düşük olan bir yöntemdir ve ölçek büyötmeye uygun değildir. Buharlaştırma ile kristalizasyon tekniğinde ayrıca elde edilen kokristaller içerisinde çözücü artığı kalma ihtimali bulunmaktadır.

Tekniğin bilinen durumunda yer alan yöntemlerde; enerjik malzemelerin istenilen seviyelerde darbe ve sürtünme hassasiyeti değerlerine ulaşılmasına karşın bu malzemelerin toplam enerji miktarının düşmesi, bu yöntemlerde çok düşük miktarlarda çalışması ve yöntemlerin ölçek büyötmeye yatkın olmaması, bu yöntemlerde ölçek büyötmeye ihtiyacı olduğunda çözücü sıcaklığı, anti-çözücü sıcaklığı, karıştırma hızı, ilave hızı gibi parametrelerin tekrar tekrar çalışılmasının gerekmesi sebebiyle ürünlerin eldesinin çok uzun sürmesi ve çözücünün belirlenmesinin detaylı ön çalışma gerektirmesi, mevcut teknikteki yöntemlerde girdi bileşenlerinin kokristal yapısına geçmeden ayrı ayrı kristalize olması veya girdi bileşenlerinin farklı polimorflarının ayrıca ortamda oluşması sebebiyle son ürünün saflığının ve kalitesinin düşmesi, ayrıca bu yöntemlerin kokristalizasyon sonrasında ileri yıkama/saflaştırma adımları ve ekipman olarak hassas dozajlama ekipmanı, etkili mekanik karıştırıcı, çözücü tankı ve anti-çözücü için tankı, sirkülatörler gibi birçok ekipmanı gerektirmesi ve bu ekipmanların kullanımının yüksek maliyetli olması dolayısıyla ilgili alanda bir geliştirme yapılması gerekli kılınmıştır.

25

Buluşun Kısa Açıklaması ve Amaçları

Buluştta, çözücü ortamında ultrasonik kristalizasyon yöntemi kullanılarak HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi için bir kristalizasyon yöntemi açıklanmaktadır.

Buluşun en önemli amacı, darbe ve sürtünme özelliklerinin iyileştirilmiş HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesidir. Buluşa konu yöntemde, yüksek enerjili ve yüksek hassasiyete sahip enerjik malzemeler daha düşük enerji ve daha düşük hassasiyete sahip enerjik malzemeler ile kokristal haline getirilmektedir. Yüksek enerjili ve yüksek hassasiyete sahip enerjik malzemelerin daha düşük enerji ve daha düşük hassasiyete sahip enerjik malzemeler ile kokristal haline getirilmesi ile yüksek enerji değeri korunmuş ve hassasiyet değerleri (darbe ve sürtünme değerleri) iyileştirilmiş, kokristaller elde edilmektedir.

Buluşun bir diğer amacı, HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi düşük maliyetli bir yöntem sağlanmasıdır. Buluşa konu yöntemde, HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri eldesinde kullanılan girdi bileşenleri 2-propanol veya etanol içerisinde dağıtılarak veya disperse edilerek ultrasonik banyo veya ultrasonik prob kullanılarak kapalı herhangi bir tipteki kap içerisinde gerçekleştirilmekte; mekanik karıştırma yöntemi, reaktör/dozlama ekipmanı gibi ilave herhangi bir ekipmana ihtiyaç duyulmadan muamele edilmektedir. Buluş, herhangi bir ilave ekipman gerektirmemesi, işlem sürelerinin kısa olması ve işlem tekrarı gerektirmemesi dolayısıyla işlem maliyetleri düşürülmektedir.

Buluşun amacı, HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin kısa sürede elde edilmesi için bir yöntem sağlanmasıdır. Buluşa konu yöntemde aynı anda tek bir ultrasonik banyo içerisinde birden fazla kap içerisinde eş zamanlı olarak aynı işlem gerçekleştirilebilmektedir. Böylece, HNIW/HMX kokristalleri 50 dakikanın altında, HMX/TNT kokristalleri ise 25 dakikanın altında herhangi bir ileri saflaştırmaya ihtiyaç duyulmadan elde edilmektedir.

Buluşun bir diğer amacı, saf HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesidir. Buluşa konu yöntemde, girdi bileşenleri çözücü içerisinde disperse edilmekte ve kokristalizasyon doğrudan ultrasonik etki ile sağlanmaktadır. Buluşta, kokristalizasyon süresinin kısa olması α -HNIW polimorfunun son ürün içerisinde ayrıca oluşmasının da önüne geçmekte ve böylece, saf HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri elde edilmektedir.

Buluşun bir diğer amacı, ortalama parçacık boyutu düşük olan HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesidir. Buluşa konu yöntemde ultrasonik yöntem kullanılmaktadır. Bahsi geçen ultrasonik yöntem genel olarak parçacıkların

küçültülmesinde ya da bir reaksiyonun hızlandırılmasında kullanılabilmektedir. Buluşa konu yöntemde ultrasonik yöntem kullanılması ile ortalama parçacık boyutu daha düşük HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri elde edilebilmekte ve böylece daha küçük ortalama parçacık boyutuna sahip ürün isteri bulunan üst sistemlerde kullanımı için avantaj sağlanmaktadır.

Buluşun bir diğer amacı, HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi için ölçek büyütmeğe uygun bir yöntem sağlamaktır. Buluşa konu yöntemde kullanılan sonikatör sisteminin kapasitesine bağlı olarak aynı anda birçok kristalizasyon aynı anda gerçekleştirilebilmekte veya bir hazne içerisinde kapasite büyütülerek aynı nitelikte ürün elde edilebilmektedir. Buluşa konu yöntem ölçek büyütmeğe uygundur ve buluşa konu yöntem ile küçük ölçeklerde elde edilen ürünlere kıyasla aynı nitelikte ürün alınabilmektedir.

Buluş ile, HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi için düşük maliyetli, kısa süreli, darbe ve sürtünme özelliklerinin iyileştiren, düşük ortalama parçacık boyutu sağlayan, saf ürün sağlayan ve ölçek büyütmeğe uygun bir kristalizasyon yöntemi sağlanmaktadır.

Şekillerin Açıklaması

Şekil 1. Ultrasonik etki ile 2-propanol kullanılarak elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin XRD deseni (A. Kokristalizasyonun 10. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, B. Kokristalizasyonun 20. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, C. Kokristalizasyonun 30. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, D. Kokristalizasyonun 40. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, E. Kokristalizasyonun 50. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, F. Kokristalizasyonun 60. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni)

Şekil 2. Ultrasonik etki ile etanol kullanılarak elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin XRD deseni (A. Kokristalizasyonun 1. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, B. Kokristalizasyonun 10. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, C.

Kokristalizasyonun 25. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, D. Kokristalizasyonun 40. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni)

Şekil 3. Ultrasonik etki ile etanol kullanılarak elde edilen HNIW/TNT kokristallerinin XRD deseni (A. Kokristalizasyonun 1.dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, B. Kokristalizasyonun 5. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, C. Kokristalizasyonun 15.dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, D. Kokristalizasyonun 45. Dakikasında alınan örneklerin XRD deseni, E. Kokristalizasyonun 60. dakikasında alınan örneklerin XRD deseni).

Şekil 4. Ultrasonik etki ile 2-propanol kullanılarak elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin parçacık boyut dağılımı eğrileri.

Şekil 5. Ultrasonik etki ile etanol kullanılarak elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin parçacık boyut dağılımı eğrileri.

Şekil 6. Ultrasonik etki ile etanol kullanılarak elde edilen HNIW/TNT kokristallerinin parçacık boyut dağılımı eğrileri.

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

Buluş, girdi bileşenlerinin 2-propanol veya etanol içerisinde dağıtılarak ya da disperse edilerek ultrasonik banyo ya da ultrasonik prob yardımı ile kullanılan çözücüler ile etkileşmeyecek herhangi bir tipteki kap içerisinde HNIW/HMX ve HNIW/TNT enerjik malzemelerinin kokristalizasyon yöntemi ile ilgilidir.

Buluşa konu yöntemde kokristalizasyon, girdi bileşenleri çözücü içerisinde disperse edilmekte ve kokristalizasyon doğrudan ultrasonik etki ile sağlanmaktadır. Buluşa konu yöntem süre yönünden ve son ürün saflığı/kalitesi yönünden avantajlar sağlamaktadır. Bu yöntemde, miktara bağlı olarak HNIW/HMX kokristalleri 50 dakikanın altında, HMX/TNT kokristalleri ise 25 dakikanın altında herhangi bir ileri saflaştırmaya ihtiyaç duyulmadan elde edilebilmektedir. Kokristalizasyon süresinin kısa olması α -HNIW polimorfunun son ürün içerisinde ayrıca oluşmasının da önüne geçmektedir. Kullanılan ekipmanların yalın olması ve aynı anda tek bir ultrasonik banyo içerisinde birden fazla kap içerisinde eş

zamanlı olarak aynı işlem gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, buluşa konu kokristalizasyon yöntemi ölçek büyötmeye uygundur ve bu yöntem ile küçük ölçeklerde elde edilen ürönlere kıyasla aynı nitelikte ürün eldesi sağlanabilmektedir. Kokristalizasyon yönteminde ortalama parçacık boyutu düşük ürünler elde edilebilmekte ve böylece daha küçük ortalama parçacık boyutuna sahip ürün isteri bulunan üst sistemlerde kullanımı için avantaj sağlamaktadır.

Buluşa konu kokristalizasyon yöntemi;

- i. HNIW ile birlikte HMX veya TNT'nin çalışılacak miktara göre uygun hacimli kap içe risine alınması,
- 10 ii. kaba; gram HNIW başına 8-140 ml olacak şekilde 2-propanol veya etanol ilave edilmesi,
- iii. kabın, banyo sıcaklığı 20-55°C olan ultrasonik banyo içe risine yerleştirilmesi veya ultrasonik probun kap içe risine daldırılması ve 15-50 dakika boyunca ultrasonik etkiye maruz bırakılması,
- 15 iv. süre sonunda kap içe risindeki ürünün vakum filtrasyonu ile filtre edilmesi,
- v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW/HMX veya HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi

işlem adımlarını içermektedir.

Buluşa konu kokristalizasyon yönteminde HNIW/HMX kokristalleri eldesi için elde edilecek ürün miktarı göz önünde bulundurularak uygun hacimli bir kap içe risine toz haldeki HNIW ve HMX patlayıcıları alınır. Kabın hacmi çalışılacak miktara göre değişkenlik göstermektedir. Bahsi geçen kap kullanılacak çözücü ile etkileşmeyecek metal, plastik veya camdır. HNIW ve HMX miktarlarının birbirlerine molar olarak oranları 2:1 veya 1:1'dir. Kap içe risine HNIW ve HMX miktarına bağlı olarak bileşenlerin tam çözünmeyeceği şekilde 2-propanol ya da etanol ilave edilir. Kap ultrasonik banyo içe risine alınarak ya da içe risine ultrasonik prob daldırılarak ultrasonik etkiye maruz bırakılır. Daha önceden belirlenen süre boyunca ultrasonik banyo ya da prob çalıştırılarak süre sonunda kapatılır ve kap içe risindeki süspansiyon vakum filtrasyonu kullanılarak hızlı bir şekilde süzölür. Filtre üzerinde kalan katı kısım alınarak etüv içe risinde kurutulur.

Buluşun bir uygulamasında, HNIW/HMX kokristalleri eldesi için bir kokristalizasyon yöntemi;

- i. 2:1 molar oranında veya 1:1 molar oranında HNIW:HMX'in uygun hacimli kap içerisine alınması,
- 5 ii. kaba gram HNIW başına 50-140 ml olacak şekilde 2-propanol ilave edilmesi ,
- iii. kabın, banyo sıcaklığı 30-55°C olacak şekilde ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmesi veya kap içerisine ultrasonik prob daldırılması ve 50 dakika boyunca banyo içerisinde ultrasonik etkiye maruz bırakılması,
- 10 iv. 50 dakika sonunda kap içerisindeki süspansiyonun vakum filtrasyonu ile filtre edilmesi,
- v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW/HMX kokristallerinin elde edilmesi

işlem adımlarını içermektedir.

15 Buluşun bir diğer uygulamasında, HNIW/HMX kokristalleri eldesi için bir kokristalizasyon yöntemi;

- i. 2:1 molar oranında HNIW:HMX'in uygun hacimli bir kap içerisine alınması,
- ii. kaba gram HNIW başına 8-15 ml etanol ilave edilmesi,
- iii. kabın, banyo sıcaklığı 30-55°C olan ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmesi veya kap içerisine ultrasonik prob daldırılması ve 15 dakika boyunca ultrasonik etkiye 20 maruz bırakılması,
- iv. 15 dakika sonunda kap içerisindeki süspansiyonun vakum filtrasyonu ile filtre edilmesi,
- v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW/HMX kokristallerinin elde edilmesi

25 işlem adımlarını içermektedir.

Buluşa konu yöntemde HNIW/TNT kokristalleri eldesi için elde edilecek ürün miktarı göz önünde bulundurularak uygun hacimli bir kap içerisine toz haldeki HNIW ve TNT patlayıcıları alınır. Bahsi geçen kap kullanılan çözücü ile etkileşmeyecek metal, plastik veya camdır. HNIW ve TNT miktarlarının birbirlerine molar olarak oranları 1:1'dir. Üzerine

HNIW ve TNT miktarına bağılı olarak girdi bileşenlerinin tam çözünme gerçekleşmeyeceği şekilde 2-propanol ya da etanol ilave edilir. Kap ultrasonik banyo içerisine alınarak ya da kap içerisine ultrasonik prob daldırılarak kap içeriği ultrasonik etkiye maruz bırakılır. Daha önceden belirlenen süre boyunca ultrasonik etkiye maruz bırakılmaya devam edilir ve vakum filtrasyonu kullanılarak kap içerisindeki süspansiyon hızlı bir şekilde süzülür. Filtre üzerinde kalan katı kısım alınarak etüv içerisinde kurutulur.

Buluşun bir diğer uygulamasında, HNIW/TNT kokristalleri eldesi için bir kokristalizasyon yöntemi;

- i. 1:1 molar oranında HNIW:TNT'nin uygun hacimli kap içerisine alınması,
- ii. kaba gram HNIW başına 8-20 ml etanol ilave edilmesi,
- iii. kabınbanyo sıcaklığı 20-45°C olan ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmesi veya kap içerisine ultrasonik prob daldırılması ve 25 dakika boyunca ultrasonik etkiye maruz bırakılması,
- iv. 25 dakika sonunda kap içerisindeki süspansiyonun vakum filtrasyonu ile filtre edilmesi,
- v. filtre edilen ürünün etüv içinde kurutulması ile HNIW/TNT kokristallerinin elde edilmesi

işlem adımlarını içermektedir.

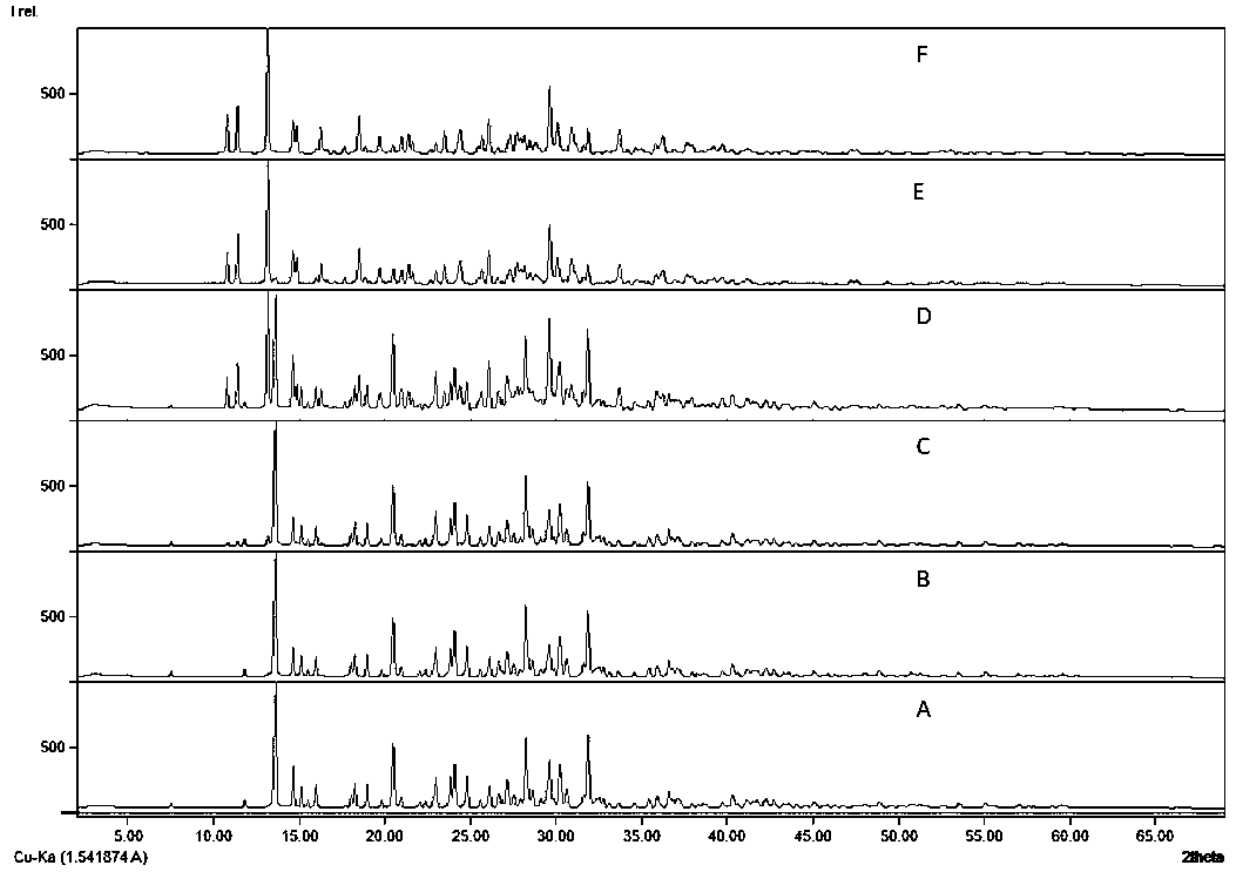
Buluş kapsamında, HNIW/HMX kokristalleri elde edilmesi için çözücü ortamında ultrasonik kokristalizasyon yönteminde 2-propanol kullanılması ile 9µm ortalama parçacık boyutunda ürün 50 dakikada elde edilebilmektedir. Aynı yöntemde etanol kullanıldığında ise 25 dakikanın altında 5 µm ortalama parçacık boyutuna sahip ürün elde edilebilmektedir. Ultrasonik yöntemle gerçekleştirilecek kokristalizasyon çalışmalarında çözücü; HNIW ve HMX'in veya HNIW ve TNT'nin aynı anda çok iyi çözünmediği bir çözücü olmalıdır. Buluşta, 2-propanol veya etanol kullanılması ile HNIW ve HMX'in veya HNIW ve TNT'nin aynı anda çok iyi çözünmemesi sağlanmaktadır. Ayrıca, banyo sıcaklığına göre gerçekleşen kokristalizasyon işleminin hızı değişebilmektedir. Örneğin HNIW/HMX eldesi için buluşa konu olan çözücü ortamında ultrasonik kokristalizasyon 20°C sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde süre çok daha uzunken 40°C civarında bu süre 2-propanol ile yürütülen çalışmalarda 50 dakikanın altındadır. 55°C sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise

kokristal yapısı bu sıcaklığa gelinene kadar oluşmuş olsa da bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında kokristal yapısı bozulmakta ve HNIW gamma polimorfuna dönüşmektedir. Buluşta, 20-55°C sıcaklığında ultrasonik banyo kullanılması ya da ultrasonik prob kullanılması ile saf kokristaller elde edilmektedir.

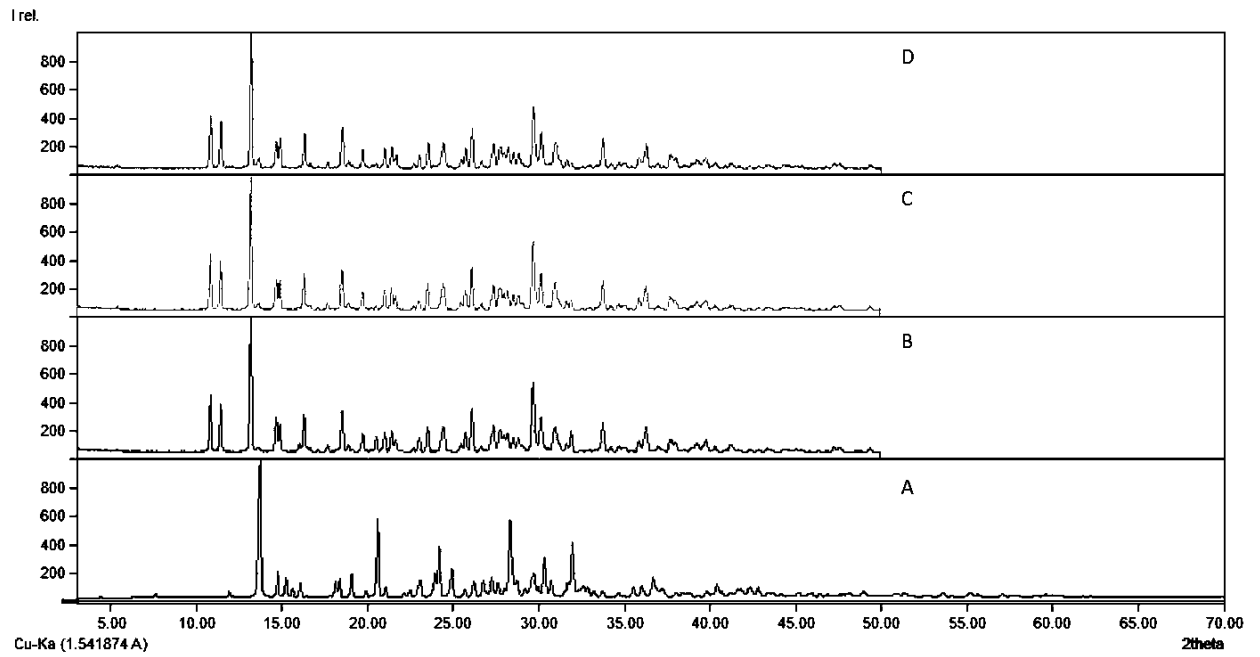
- 5 Buluşa konu yöntem ile darbe ve sürtünme özellikleri iyileştirilmiş ya da özgün diğer fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmış HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri saf halde elde edilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen kokristaller düşük ortalama parçacık boyutuna sahiptir. Ölçek büyütülmesi gerektiğinde de buluşa konu yöntem herhangi bir ön ayarlama gerektirmeden kullanılabilir.

REFERANSLAR

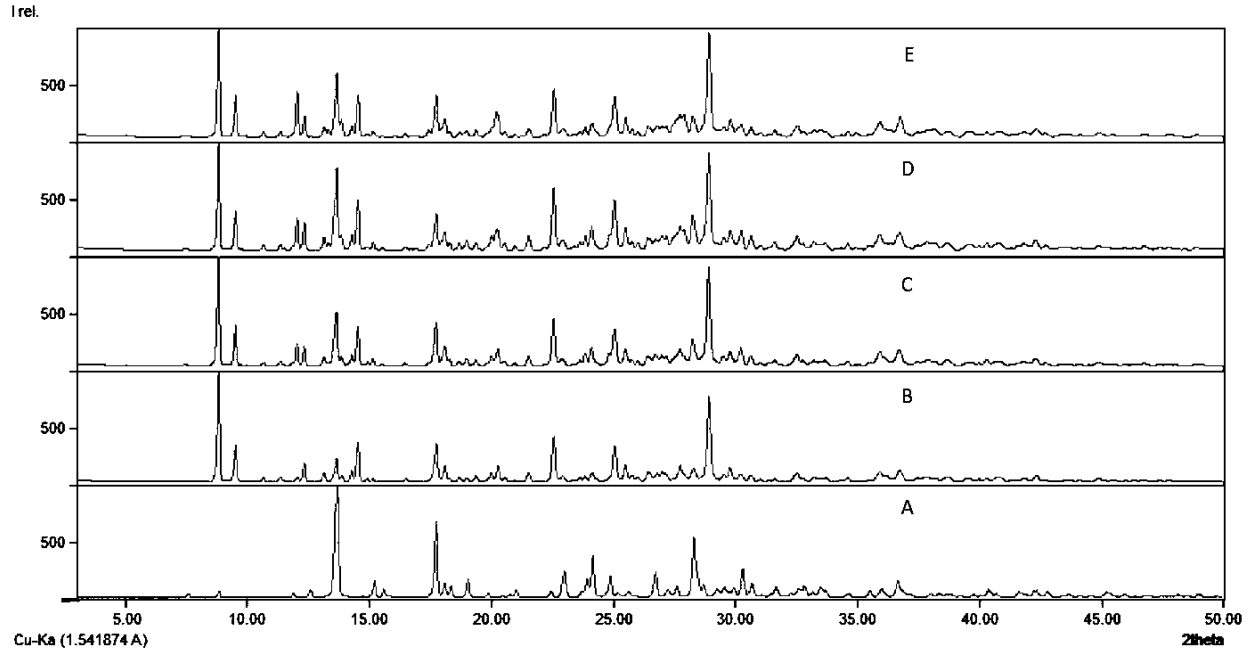
- [1]** Fried, L. E., Manaa, M. R., Pagoria, P. F., & Simpson, R. L. (2001). Design and Synthesis of Energetic Materials. *Annual Review of Materials Research*, 31(1), 291–321. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.291>



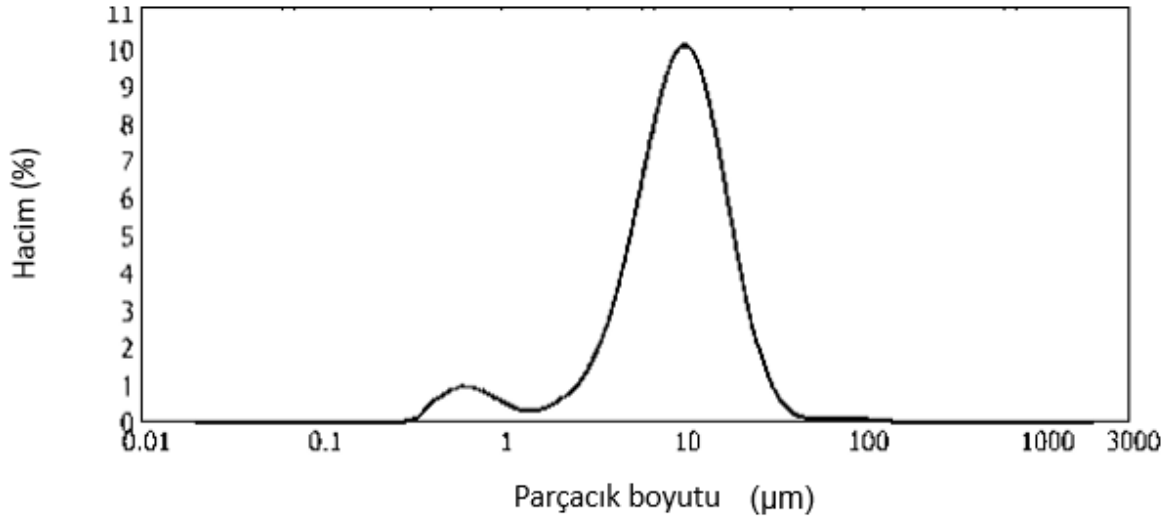
Şekil 1



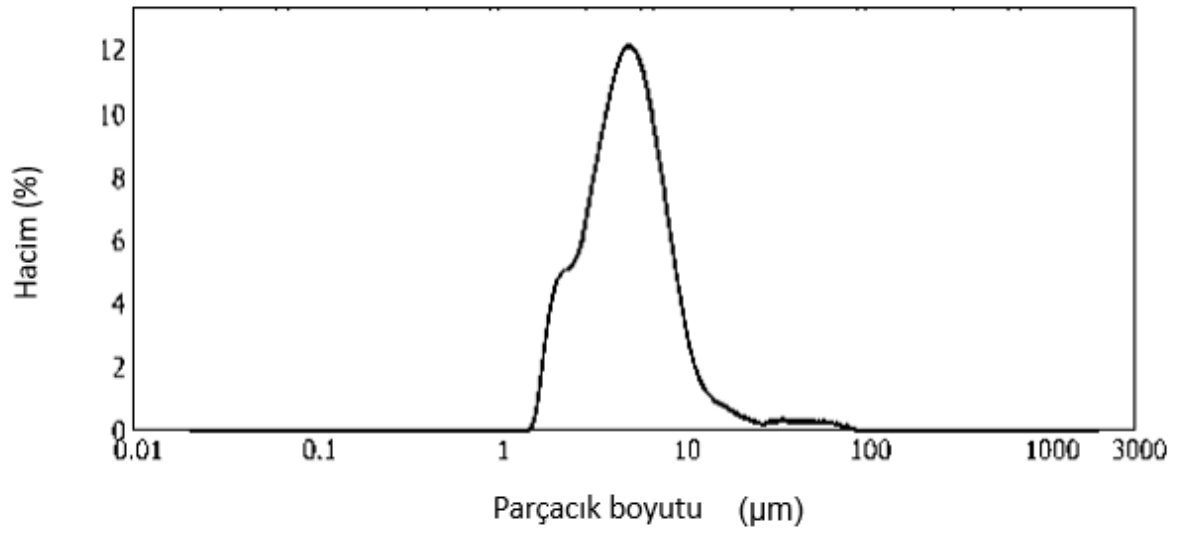
Şekil 2



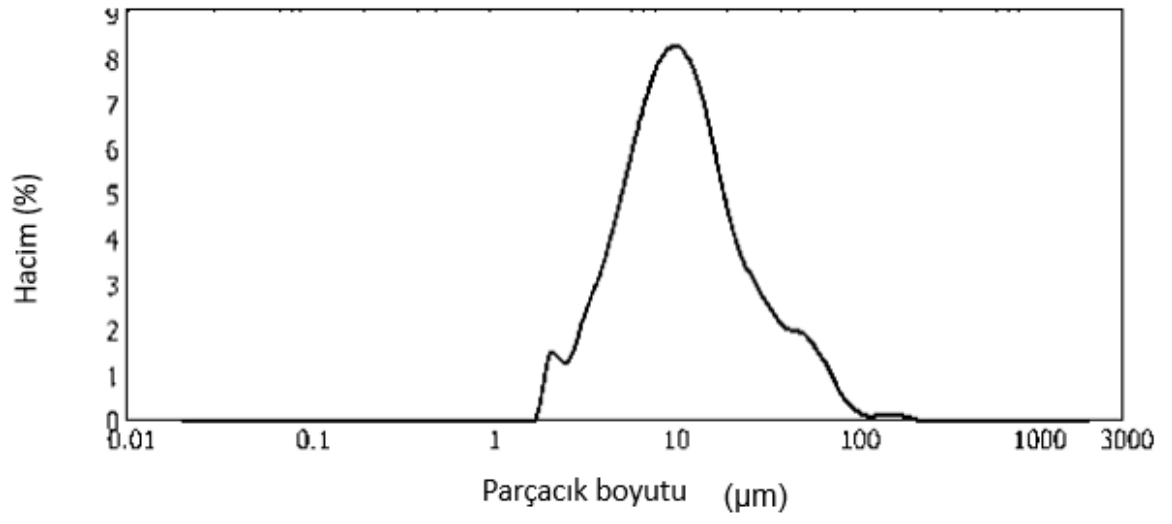
Şekil 3



Şekil 4



Şekil 5



Şekil 6