

Materiały Wysokoenergetyczne / High-Energetic Materials, 2015, 7, 117 – 124
ISSN 2083-0165

Badanie wpływu szybkości dozowania nierozpuszczalnika na przebieg krystalizacji CL-20 **Study of the effect the rate of addition of the antisolvent on the crystallization of the CL-20**

Joanna Szczygielska^{1, *)}, Paweł Maksimowski²⁾, Wincenty Skupiński²⁾

1) Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL

2) Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, PL

*E-mail: szczygielska@ipo.waw.pl

Streszczenie: W niniejszej pracy w ramach optymalizacji procesu krystalizacji 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksazaizowurcytanu (CL-20) metodą wytrącania z układu rozpuszczalnik/ nierozpuszczalnik, określono wpływ szybkości dozowania nierozpuszczalnika na wydajność oraz czystość polimorficzną otrzymywanego produktu.

Podsumowując rezultaty badań stwierdzono, że im szybciej dozowany jest nierozpuszczalnik tym większe jest, generowane w roztworze macierzystym, przesylenie, co w efekcie przekłada się na zwiększenie szybkości nukleacji. Przewaga procesu tworzenia nowych zarodków powoduje zmniejszenie szybkości wzrostu kryształów, co ma wpływ na rozkład ziarnowy finalnego produktu krystalizacji. Krótszy czas prowadzenia procesu powoduje, że powstała, jako pierwsza forma, kinetycznie stabilna – β ulega w mniejszym stopniu transformacji do formy stabilnej termodynamicznie – ϵ , niż ma to miejsce przy dłuższym czasie prowadzenia procesu.

Abstract: In this paper, in order to optimize precipitation process of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitanu, from solvent/antisolvent system, effect of antisolvent addition rate on the yield and polymorphic purity of the obtained product, was determined. It was found that higher dispensing rate of the anti-solvent causes higher supersaturation in the mother liquor. This increases the nucleation rate. Dominance of the process of creating new seed reduces the rate of crystal growth. This affects the size distribution of the final crystallization product. Reduced time of process causes that first formed, kinetically stable, polymorph β , is transformed into a thermodynamically stable ϵ form with a lower yield, than is the case for a longer time of process.

Słowa kluczowe: ϵ -CL-20, krystalizacja przez wytrącanie, czystość polimorficzna

Keywords: ϵ -CL-20, antisolvent crystallization, polymorphic purity

1. Wprowadzenie

Krystalizacja CL-20 jest stosowana w celu otrzymania kryształów o odpowiedniej jakości w aspekcie aplikacji materiału w formie użytkowej. Jakość kryształów może zostać zdefiniowana następującymi parametrami: kształty i wymiary kryształów, czystość chemiczna i polimorficzna, zawartość defektów, wrażliwość na bodźce mechaniczne, stabilność termiczna oraz kompatybilność [1]. Powszechnie wiadomo, że odpowiednio dobrana technika krystalizacji oraz optymalne warunki prowadzenia procesu wywierają znaczący wpływ, na jakość otrzymanego produktu.

Najczęściej wskazywaną w literaturze techniką krystalizacji CL-20 jest wytrącenie z układu rozpuszczalnik/ nierozpuszczalnik [2-7]. Alternatywną techniką jest krystalizacja przez odparowanie, w której generowane przesylenie kontrolowane jest przez szybkość usuwania rozpuszczalnika [8, 9]. Zaletą wytrącania

nierozpuszczalnikiem jest możliwość prowadzenia procesu w niskich temperaturach, co pozwala uniknąć temperaturowej przemiany $\epsilon \rightarrow \gamma$, której wystąpienie jest prawdopodobne podczas odparowania ciekłych rozpuszczalników. Z drugiej strony krystalizacja z układu rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik wiąże się z dużą szybkością nukleacji, co może powodować promowanie wzrostu najstabilniejszej kinetycznie odmiany β -CL-20 [1]. Dodatkowo, szybkość i lokalizacja dozowania nierozpuszczalnika oraz odpowiednia dynamika mieszania to czołowe parametry kontrolujące przesylenie w objętości krystalizatora. Mają one bezpośredni wpływ na właściwości otrzymywanych kryształów, dlatego optymalizacja krystalizacji CL-20 opiera się na eksperymentalnym doborze oraz ścisłej kontroli warunków omawianego procesu.

Z doniesień literaturowych wiadomo, że ten sam układ rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik może generować inne odmiany polimorficzne w zależności od warunków prowadzenia procesu krystalizacji [10]. Według Foltza *et al.* [11, 12] forma β może być przekształcona w formę γ , a następnie w formę ϵ , poprzez dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika oraz temperatury rekrystalizacji. Na skutek transformacji gęstość kryształu zmienia się wówczas z 1,98 g/cm³ dla formy β , do 2,044 g/cm³, w przypadku formy ϵ .

Zależność wydajności procesu wytrącania od zastosowanego układu krystalizacyjnego należy oprzeć o dane rozpuszczalności CL-20 w układzie rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik. W publikacji [10] zaprezentowano rozpuszczalność w wybranych układach krystalizacyjnych. Jednakże są to dane tylko dla wybranych stosunków rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik w dwóch temperaturach i nie dają wiedzy na temat krzywych rozpuszczalności CL-20 w opisanych układach.

Dobór parametrów określających generowane przesylenie, czyli stężenia nierozpuszczalnika w czasie, temperatury, ilości zarodków odmiany ϵ , umożliwi osiągnięcie docelowego rozkładu wielkości cząstek materiału wysokoenergetycznego [13]. Istnienie defektów w strukturze krystalicznej CL-20 jest nieodzownym zjawiskiem wynikającym ze wzrostu kryształów w różnych warunkach. Uzyskanie ziaren CL-20 o określonej morfologii i rozmiarach zawierających możliwie najmniejszą ilość defektów pozwala na zmniejszenie wrażliwości na bodźce mechaniczne [14, 15].

W niniejszej pracy zoptymalizowano parametr szybkości dozowania nierozpuszczalnika w procesie krystalizacji CL-20 w układzie octan etylu/chloroform. Określono wpływ szybkości generowanego przesylenia, na jakość kryształów otrzymywanych w procesie.

2. Materiały i metody

W pracy stosowano CL-20 otrzymany z TADNOIW w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych Politechniki Warszawskiej oraz odczynniki chemiczne o czystości cz.d.a. Wykonano badania rozpuszczalności CL-20 w układzie octan etylu/chloroform. Zestaw pomiarowy składał się z kolbki o pojemności 100 ml, termometru, łaźni wodnej, mieszanadła magnetycznego z płytą grzejącą. Pomiaru prowadzono w temperaturach 25 °C, 30 °C, 40 °C przy prędkości mieszania 300 obr/min. Do kolbki odważano odpowiednią ilość CL-20 na wadze analitycznej (z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku). Kolbkę z naważką CL-20 umieszczono w łaźni wodnej i porcjami 0,1 ml dodawano mieszaninę rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik o określonym dla danego eksperymentu składzie objętościowym. Proporcje octanu etylu oraz chloroformu podano w tabeli 1. Po dodaniu każdej porcji czekano 10 minut, po czym na podstawie oceny wzrokowej stwierdzano czy osad uległ całkowitemu rozpuszczeniu. Badanie kontynuowano aż do otrzymania klarownego roztworu. Każdy pomiar powtarzano trzykrotnie.

Tab. 1. Stosunek objętościowy mieszaniny octan etylu/chloroform

octan etylu/chloroform	1/4	2/3	1/1	3/2	7/3	9/1	1/0
------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Wykonano również pomiary mające na celu wyznaczenie krzywej przesylenia CL-20 w układzie octan etylu/chloroform. Badania prowadzono w zestawie pomiarowym analogicznym z układem do badań rozpuszczalności. W celu uzyskania różnych stężeń CL-20 w mieszaninach rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik stosowano różne naważki CL-20 z zakresu 100-400 mg, które rozpuszczano zawsze w 2 ml octanu etylu. Roztwór CL-20 umieszczano w kolbce pomiarowej o pojemności 100 ml, termostatowano w 25 °C i mieszano. Następnie

porcjami o objętości 0,1 ml dodawano chloroform. Po dodaniu każdej porcji czekano 10 min, po czym na podstawie oceny wzrokowej stwierdzano czy wytrącił się osad. Badanie kontynuowano aż do pojawienia się zmętnienia roztworu. Każdy pomiar powtarzano trzykrotnie.

Wykonano badania krystalizacji przy różnych szybkościach dozowania nierozpuszczalnika w układzie, który składał się z reaktora o pojemności 250 ml wyposażonego w mieszadło mechaniczne z regulacją obrotów, pompę perystaltyczną, termometr. Badania prowadzono w temperaturze 25 °C. Roztwór 5 g CL-20 rozpuszczonego w 13 ml octanu etylu umieszczano w reaktorze. Wkrapiano 60 ml nierozpuszczalnika z określoną szybkością. Wytrącony osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywano metanolem i suszono na powietrzu. W tabeli 2 przedstawiano parametry przeprowadzonej serii badań krystalizacji CL-20.

Tab. 2. Parametry krystalizacji w układzie octan etylu/chloroform

Próbka	Szybkość dozowania nierozpuszczalnika [ml/min]	Czas procesu [h]	Stosunek objętościowy nierozpuszczalnika do rozpuszczalnika
I	0,16	6,0	4,6
II	0,25	4,0	
III	0,50	2,0	
IV	2,00	0,5	

Otrzymany, w ramach optymalizacji procesu krystalizacji, materiał poddano charakteryzacji stosując dostępne techniki. Zarejestrowano widma próbek w podczerwieni w zakresie 400-4000 cm^{-1} wykorzystując aparat Nicolet 6700. Czystość krystalograficzną odmiany ϵ -CL-20 obliczono z wzoru (1) wyznaczonego na podstawie krzywej wzorcowej zależności pomiędzy X_e a stosunkiem wysokości pików I_{820}/I_{880} w zakresie widma zwanym "odciskiem palca".

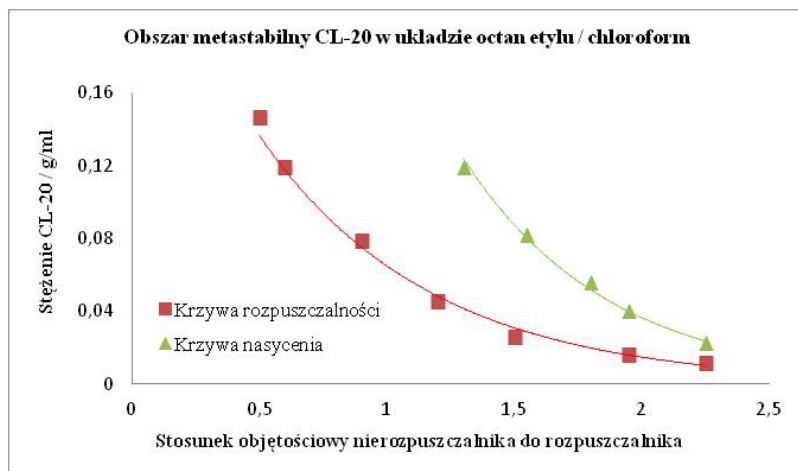
$$X_e = 2,224 \cdot (I_{820}/I_{880}) - 0,0676 \quad (1)$$

Czystość chemiczną CL-20 wyznaczano za pomocą chromatografu cieczowego Shimadzu (Japonia), w którego skład wchodziła pompa LC-10AD, detektor SPD-10A UV oraz piec CTO-10A. Rozdział był prowadzony na kolumnie LiChroCART Purspher RP-18 5 μm 125x4 mm i prekolumnie 5x4 mm z tym samym wypełnieniem. Czystość chemiczna została obliczona z powierzchni pików otrzymanych chromatogramów. Do analizy wykorzystano procedurę gradientową, a jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę wody i THF. Detekcja prowadzona była przy 254 nm. Gęstość właściwą wyznaczono stosując automatyczny piknometr helowy - AccuPyc II 1340. Zdjęcia kryształów wykonano na mikroskopie optycznym firmy Eduko typ SK 392 w połączeniu z aparatem fotograficznym firmy Olympus model C560. Analizatora IPS-U (Infrared Particle Sizer) wersja 8.12 użyto do pomiaru rozkładu wielkości kryształów, otrzymanych w procesie krystalizacji.

3. Wyniki eksperymentów

3.1. Rozpuszczalność CL-20 w układzie octan etylu/chloroform

W niniejszej pracy podjęto próbę szacowania szerokości oraz położenia strefy metastabilnej CL-20 dla układu octan etylu/chloroform. W tym celu wyznaczono krzywe rozpuszczalności oraz wysycenia. Na rys. 1 przedstawiono strefę metastabilną CL-20 w tym układzie.



Rys. 1. Obszar strefy metastabilnej CL-20 w układzie octan etylu/chloroform

Zakres stężeń CL-20 w obszarze strefy to 0,01-0,15 mol/dm³ dla stosunków nierozpuszczalnika do rozpuszczalnika 0,5-2,5. Obszar strefy jest rozciągnięty w szerokim zakresie stężeń CL-20. Zwiększenie stosunku nierozpuszczalnika względem rozpuszczalnika z 0,5:1 do 2,5:1 powoduje znaczący spadek rozpuszczalności CL-20 w tym układzie. W związku z niską rozpuszczalnością CL-20 w tym układzie, proces nukleacji rozpoczyna się już przy 1,25-krotnym nadmiarze nierozpuszczalnika względem rozpuszczalnika.

3.2. Badanie wpływu szybkości dozowania chloroformu na przebieg krystalizacji

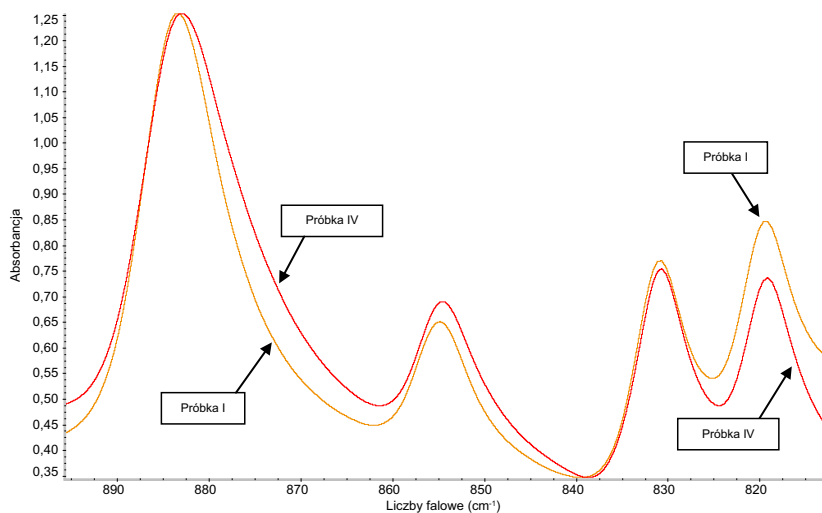
Optymalne parametry procesu, przy których wzrost kryształów przebiega tak, aby nie zawierały one wtrąceń roztworu macierzystego lub innych defektów, muszą zostać wyznaczone eksperymentalnie. W związku z tym przeprowadzono serię krystalizacji z zastosowaniem podstawowych parametrów procesu, w układzie octan etylu/chloroform, zmieniając szybkość dozowania nierozpuszczalnika, innymi słowy szybkość generowania przesycenia. W tabeli 3 przedstawiono wyniki wykonanych badań.

Tab. 3. Wyniki krystalizacji w układzie octan etylu (15 ml)/chloroform (70 ml) w zależności od szybkości dozowania nierozpuszczalnika (300 obr/min, temperatura 25 °C)

Próbka	Szybkość dozowania nierozpuszczalnika [ml/min]	Wydajność [%]	Gęstość [g/cm ³]	Czystość chemiczna [%]	Czystość krystal. ε [%]
I	0,16	82	2,030	98	93
II	0,25	80	2,025	98	87
III	0,50	83	2,019	97	83
IV	2,00	85	2,008	98	68

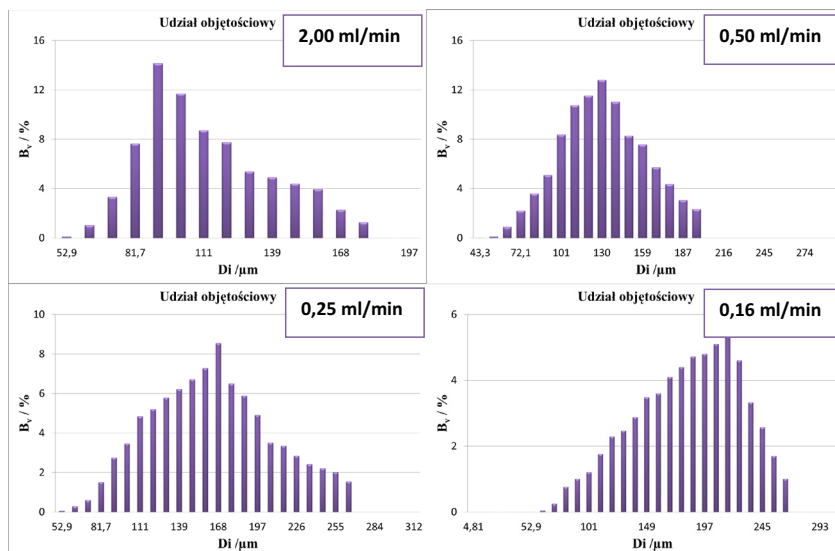
Wydajność procesu krystalizacji CL-20 z układu octan etylu/chloroform, niezależnie od szybkości dozowania nierozpuszczalnika, jest na poziomie 80-85%. Czystość chemiczna otrzymanych próbek wynosi około 98%. Wraz ze zwiększeniem szybkości dozowania nierozpuszczalnika spada czystość polimorficzna otrzymywanego materiału. Zmniejszenie zawartości odmiany ε ma odzwierciedlenie w gęstości kryształów, wartość tego parametru spada z 2,030 g/cm³ do 2,008 g/cm³.

Na rys. 2 przedstawiono widma FT-IR w zakresie 800-900 cm⁻¹ próbek otrzymanych w I oraz IV krystalizacji. Oznaczone na rysunku charakterystyczne dla odmiany ε piki przy 820 cm⁻¹ różnią się wysokością w związku z różnicą w zawartości tejże odmiany polimorficznej.



Rys. 2. Widmo FT-IR w zakresie “odcisku palca” próbek I oraz IV

Wyznaczono rozkłady granulometryczne otrzymanych próbek CL-20. Na rys. 3 przedstawiono porównanie zakresów rozmiarów ziaren wytrąconych w poszczególnych krystalizacjach.

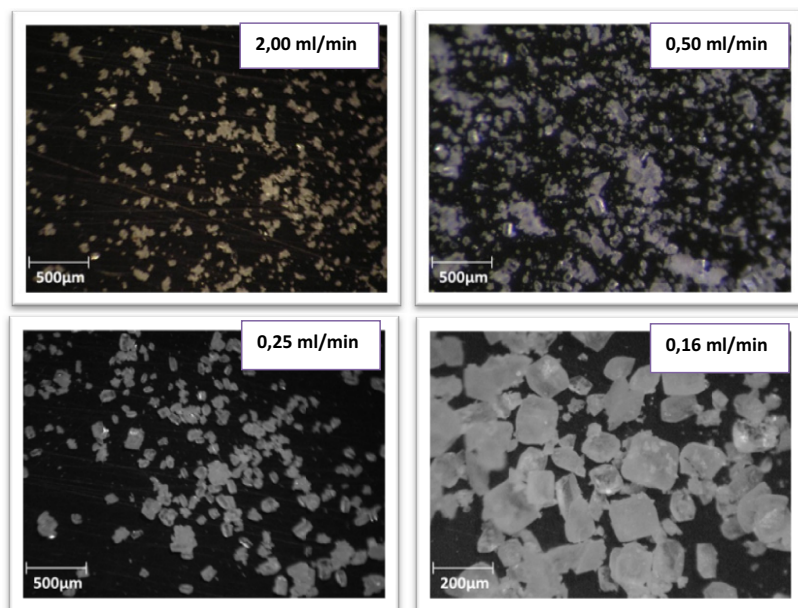


Rys. 3. Zmiany udziału objętościowego poszczególnych frakcji kryształów CL-20 w zależności od szybkości dozowania nierozpuszczalnika

Zastosowanie większej szybkości dozowania nierozpuszczalnika, mianowicie 2,00 ml/min skutkuje otrzymaniem ziaren o rozmiarach z zakresu 50-180 μm z najliczniejszą frakcją o wielkości 90 μm . Zmniejszenie szybkości dodawania czynnika wytrącającego do 0,5 ml/min powoduje rozszerzenie zakresu wielkości cząstek do 190 μm i maksymalną frakcją stanowią kryształy o rozmiarze 130 μm . Próbką CL-20 powstała w procesie wytrącania, kiedy nierozpuszczalnik dozowano z szybkością 0,25 ml/min ma rozmiary z zakresu 50-260 μm z przeważającą frakcją przy 170 μm . Wydłużenie czasu procesu krystalizacji do 6 godzin, a tym samym zmniejszenie szybkości dozowania nierozpuszczalnika do 0,16 ml/min prowadzi do rozszerzenia zakresu rozmiarów cząstek CL-20 do

280 μm z rozmiarem najliczniejszej frakcji 220 μm .

Na rys. 4 przedstawiono morfologię kryształów CL-20 otrzymanych w przeprowadzonych badaniach.



Rys. 4. Morfologia kryształów CL-20 otrzymanych w krystalizacjach prowadzonych przy różnych szybkościach dozowania nierozpuszczalnika

Na podstawie analizy optycznej kryształów, można określić, że kształt ziaren otrzymanych we wszystkich próbkach to prostopadłościany o zaokrąglonych narożach. W związku z tym słuszne jest stwierdzenie, iż szybkość dozowania nierozpuszczalnika nie ma wpływu na kształt kryształów CL-20.

4. Dyskusja wyników

W ramach niniejszej pracy badano wpływ szybkości dozowania nierozpuszczalnika na przebieg krystalizacji CL-20 w układzie octan etylu/chloroform. W celu optymalizacji procesu krystalizacji eksperymentalnie wyznaczono szerokość strefy metastabilnej CL-20 w danym układzie krystalizacyjnym. Krystalizowana substancja pozostaje w roztworze aż do momentu, gdy zostanie osiągnięty odpowiednio wysoki poziom przesylenia w celu wywołania spontanicznego zarodkowania. W badaniach obszaru metastabilnego stwierdzono, iż w związku z niską rozpuszczalnością CL-20 w tym układzie, proces nukleacji następuje już przy 1,25-krotnym nadmiarze nierozpuszczalnika względem rozpuszczalnika.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano próbki CL-20 o czystości chemicznej około 98%. Wydajność procesu krystalizacji w układzie octan etylu/chloroform jest na stałym (w granicach błędów eksperymentalnego) poziomie 80-85%. Z przeprowadzonej serii krystalizacji CL-20 wynika, że wydłużenie czasu dozowania wyznaczonej ilości nierozpuszczalnika nie prowadzi do znaczącego zwiększenia wydajności procesu. Aczkolwiek parametr ten ma wpływ na wydajność otrzymywania ϵ -CL-20. Wraz ze zwiększaniem szybkości dozowania chloroformu, zaobserwowano spadek czystości polimorficznej oraz gęstości otrzymanych kryształów CL-20. Krótki czas procesu powoduje, że nie wszystkie zarodki odmiany β , powstałe, jako pierwsze, zdążyły ulec rozpuszczeniu, w związku z tym obserwowany jest spadek czystości krystalograficznej. Wniosek ten potwierdzić można na podstawie analogicznych obserwacji przedstawionych w pracy [16]. Zjawisko to można wyjaśnić w oparciu o Regułę Ostwalda, według której, w danych warunkach najpierw krystalizuje odmiana

najmniej trwała i najlepiej rozpuszczalna [17], przechodząc stopniowo modyfikację do bardziej trwałych termodynamicznie i mniej rozpuszczalnych form polimorficznych [18]. W efekcie końcowym w roztworze powstają kryształy termodynamicznie stabilnej odmiany, a wszystkie prekursorzy zwane fazą metastabilną ulegają rozpuszczeniu. Dodatkowo reguła ta mówi o tym, że większe kryształy tworzą się w wyniku rozpuszczania małych kryształów. Wynika to z wartości energii międzyfazowej, która jest czynnikiem decydującym w kinetyce i termodynamice procesu zarodkowania. Małe kryształy mają większą rozpuszczalność i mniejsze napięcie powierzchniowe, dlatego wytrącają się, jako pierwsze i są „paliwem” do powstawania większych kryształów [19, 20].

Analizując rozmiary, otrzymanych w tej serii badań, kryształów można stwierdzić, że wydłużenie czasu krystalizacji przy jednoczesnym zmniejszeniu szybkości dozowania nierozpuszczalnika wpływa na rozszerzenie zakresu rozmiarów kryształów CL-20. Dodatkowo obserwowane jest przesunięcie udziału objętościowego najliczniejszej frakcji otrzymanych próbek. W przypadku dozowania nierozpuszczalnika z szybkością 2,00 ml/min największy udział objętościowy ma frakcja o rozmiarze 90 μm natomiast przy szybkości dozowania 0,16 ml/min najliczniejsza jest frakcja 220 μm .

5. Podsumowanie

W pracy badano wpływ szybkości dozowania nierozpuszczalnika, na jakość, otrzymanych w procesie wytrącania, kryształów CL-20. Podsumowanie rezultatów badań pozwala na sformułowanie wniosku, że im szybciej dozowany jest nierozpuszczalnik tym większe są, generowane w roztworze macierzystym, lokalne przesylenia, co w efekcie przekłada się na zwiększenie szybkości nukleacji. Przewaga procesu tworzenia nowych zarodków powoduje zmniejszenie szybkości wzrostu kryształów, co ma wpływ na rozkład finalnego produktu krystalizacji. Teza ta znajduje potwierdzenie w literaturze [21 - 23]. Krótszy czas prowadzenia procesu powoduje, że powstała, jako pierwsza forma kinetycznie stabilna - β ulega w mniejszym stopniu transformacji do formy stabilnej termodynamicznie niż ma to miejsce przy dłuższym czasie prowadzenia procesu, co w efekcie przekłada się na czystość polimorficzną otrzymywanego produktu. Na podstawie przeprowadzonej serii badań stwierdzono, że w badanych warunkach optymalna, ze względu na czystość polimorficzną otrzymanego produktu, szybkość dozowania nierozpuszczalnika to 0,16 ml/min dla procesu prowadzonego w czasie 6 godzin.

Podziękowanie

Badania wykonano w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Nr Projektu N N 209 084038.



Literatura

- [1] Teipel Ulrich. 2005. *Energetic Materials. Crystallization*. Wiley-VCH, 53-132.
- [2] Bouma H.B. Richard, Duvalois Willem, van der Heijden E.D.M. Antoine, Steen A.C., *Characterization of a commercial grade CL-20 morphology, crystal shape, sensitivity and shock initiation testing by flyer impact*. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany June 27–30 2000.
- [3] van der Heijden E.D.M. Antoine, Bouma H.B. Richard. 2004. *Cryst. Growth Des.* XXXX, 1-9.
- [4] Bescond P., Graindorge H., Mace H.. 1999. „Antisolvent-Solvent Crystallization of Hexanitrohexaazaisowurtzitane to Obtain the ϵ -Polymorph”. European Patent Application 91337A1.
- [5] Peralta-Inga Zenaida, Degirmenbasi Nebahat, Olgun Ugursoy, Gocmez Hasan, Kalyon M. Dilhan. 2006. “Recrystallization of CL20 and HNFx from Solution for Rigorous Control of the Polymorph Type: Part I,

- Mathematical Modeling using Molecular Dynamics Method". *J. Energ. Mater.* 24 (2) : 69–101.
- [6] Degirmenbasi Nebahat, Peralta-Inga Zenaida, Olgun Ugursoy, Gocmez Hasan, Kalyon M. Dilhan 2006. "Recrystallization of CL20 and HNFx from Solution for Rigorous Control of the Polymorph Type: Part II, Experimental Studies". *J. Energ. Mater.* 24 (2) : 103–139.
- [7] Sanderson J. Andrew, Hamilton S. Richard, Warner F. Kirstin. 2002. "Crystallization of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.5,9,11]-dodecane". Patent USA 6,350,871 B1.
- [8] Ghosh Mrinal, Venkatesan V., Sikder K. Arun, Sikder Nirmala. 2012. "Preparation and Characterisation of ϵ -CL-20 by Solvent Evaporation and Precipitation Methods". *Defence Science Journal* 62 (6) : 390-398.
- [9] Lee Myung-Ho, Kim Jun-Hyung, Park Young-Chul, Hwang Ji-Hwan, Kim Woo-Sik. 2007. "Control of Crystal Density of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in Evaporation Crystallization". *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1500-1504.
- [10] Lapina Yu.T., Savitskii A.S., Motina E.V., Bychin N.V., Lobanova A.A., Golovina N. I. 2009. *Russ. J. Appl. Chem.* 82 : 1821-1828.
- [11] Foltz M. Frances, Coon L. Clifford, Garcia Frank, Nichols III L. Albert. 1994. "The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I". *Propellants Explos. Pyrotech.* 19 : 19-25.
- [12] Foltz M. Frances. 1994. "Thermal Stability of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in an Estane Formulation". *Propellants Explos. Pyrotech.* 19 : 63-69.
- [13] Schefflana Ralph, Kovenklioglu Suphan, Kalyon Dilhan, Redner Paul, Heider Eileen. 2006. "Mathematical Model for a Fed-Batch Crystallization Process for Energetic Crystals to Achieve Targeted Size Distributions". *J. Energ. Mater.* 24 : 157–172.
- [14] Vaullerin Maryse, Espagnacq Andre, Morin-Allory Luc. 1998. "Prediction of impact sensitivity". *Propellants Explos. Pyrotech.* 23 (5) : 237-239.
- [15] Oxley C. Jimmie, Smith L. James, Bucu R., Huang J. 2007. "A Study of Reduced-sensitivity RDX". *J. Energ. Mater.* 25 (3) : 141-160.
- [16] Kim J. H., Park Y. Ch., Yim Y. J., Han J. S.. 1998. "Crystallization Behavior of Hexanitrohexaazaisowurtzitane at 298 K and Quantitative Analysis of Mixtures of Its Polymorphs by FTIR". *J. Chem. Eng. Jpn.* 31 : 478-481.
- [17] Calmanovici E. Carlos, Biscans B., Gilot B., Laguerie C., Giulietti Marco. 1996. *Stable and Metastable Modifications Relates with Solid Formation from Solutions*. Proc. 13th Symposium on Industrial Crystallization, 349-354, Toulouse, France.
- [18] Giulietti Marco, Seckler M. Marcelo, Derenzo Silas, Ré I. Maria, Cekinski Efraim. 2001. "Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique". *Braz. J. Chem. Eng.* 18 (4) : 423-440.
- [19] Mullin W. John. 1997. *Crystallization*. Oxford : Butterworth.
- [20] Nývlt Jaroslav. 1995. "The Ostwald Rule of Stages". *Crystal Research and Technology*. 30 (4) : 443–449.
- [21] Mersmann Alfons. 1994. *Crystallization Technology Handbook*. New York : Marcel Dekker Inc.
- [22] Manth Thomas, Mignon Denis, Offermann Hans. 1996. "The role of hydrodynamics in precipitation". *J. Cryst. Growth* 166 : 998-1003.
- [23] Mersmann Alfons. 1999. "Crystallization and precipitation". *Chem. Eng. Process.* 38 : 345–353.