

Hans Edvinsson, Carina Eldsäter, Martin Johansson och Åke Pettersson

## Formulering och karakterisering av ett lågkänsligt sprängämne baserat på FOX-7

<b>Utgivare</b> Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba	<b>Rapportnummer, ISRN</b> FOI-R--0379--SE	<b>Klassificering</b> Teknisk rapport
	<b>Forskningsområde</b> 5. Bekämpning	
	<b>Månad, år</b> Februari 2002	<b>Projektnummer</b> E2983
	<b>Verksamhetsgren</b> 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	<b>Delområde</b> 51 VVS med styrda vapen	
<b>Författare/redaktör</b> Hans Edvinsson Carina Eldsäter Martin Johansson Åke Pettersson	<b>Projektledare</b> Carina Eldsäter	
	<b>Godkänd av</b> Henric Östmark	
	<b>Uppdragsgivare/kundbeteckning</b> FMV	
	<b>Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig</b>	
<b>Rapportens titel</b> Formulering och karakterisering av ett lågkänsligt sprängämne baserat på FOX-7		
<b>Sammanfattning (högst 200 ord)</b> Det pågår mycket forskning kring att kunna hitta lågkänsliga ersättningar till hexotol i bl.a. granater. 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7) är en god kandidat när det gäller lågkänslighet. Termokemiska beräkningar har dessutom visat att man kan uppnå en högre prestanda om man ersätter hexotol med formuleringar baserade på FOX-7 och energetiska bindemedel. Syftet med detta projekt var att ta fram en komposition, baserad på FOX-7 och ett energetiskt bindemedel. Vi valde, utifrån termokemiska beräkningar, att använda ett bindemedel som består av polyGlyN (prepolymer), butyl-NENA (mjukgörare) och Desmodur-W (diisocyanat, tvärbindare). En formulering baserad på 70 vikt% FOX-7 har gjorts och undersökts med avseende på termisk stabilitet, lågtemperaturregenskaper, känslighet samt detonerbarhet. Den termiska stabiliteten vid 65°C var utmärkt. Formuleringen har en glasomvandlingstemperatur vid -35°C, vilket sörjer för en bibehållen elasticitet vid relativt låga temperaturer. Småskaliga känslighetstest (BAM fallhammare och BAM rivprov) visade att formuleringen är okänslig. Detonerbarhetsprov har också utförts och det visade att formuleringen ej detonerar vid en diameter på 25 mm.		
<b>Nyckelord</b> PolyGlyN, FOX-7, diamino-dinitroeten, lågkänsligt sprängämne		
<b>Övriga bibliografiska uppgifter</b>	<b>Språk</b> Svenska	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Antal sidor:</b> 16 s.	
<b>Distribution enligt missiv</b>	<b>Pris:</b> Enligt prislista	

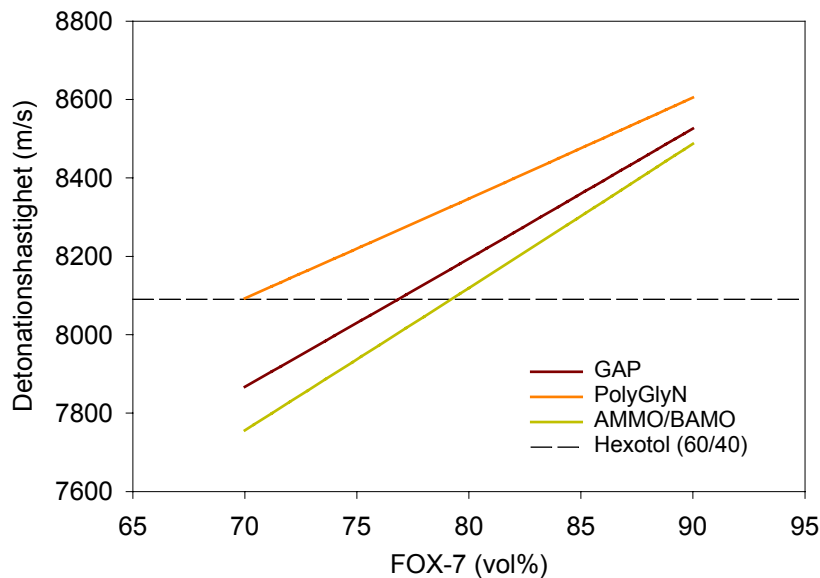
<b>Issuing organization</b> Swedish Defence Research Agency - FOI Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	<b>Report number, ISRN</b> FOI-R--0379--SE	<b>Report type</b> Technical report
	<b>Research area code</b> 5. Combat	
	<b>Month year</b> February 2002	<b>Project no.</b> E2983
	<b>Customers code</b> 5. Commissioned Research	
	<b>Sub area code</b> 51 Weapons and Protection	
<b>Author/s (editor/s)</b> Hans Edvinsson Carina Eldsäter Martin Johansson Åke Pettersson	<b>Project manager</b> Carina Eldsäter	
	<b>Approved by</b> Henric Östmark	
	<b>Sponsoring agency</b> Defence Material Administration	
	<b>Scientifically and technically responsible</b>	
<b>Report title (In translation)</b> Formulation and characterisation of a low-sensitive PBX based on FOX-7		
<b>Abstract (not more than 200 words)</b> <p>A lot of research is devoted to find low-vulnerability replacements for Composition B explosives. 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7) is a good candidate since it has been shown that it is very insensitive. Thermochemical calculations have also shown that it is possible to obtain a higher performance than Comp. B if energetic binders are used together with FOX-7. The aim of this work was to find a composition based on FOX-7 and an energetic binder. We have chosen a binder based on polyGlyN (a prepolymer), butyl-NENA (a plasticiser) and Desmodur-W (a diisocyanate, curing agent). A formulation based on 70 wt% of FOX-7 has been prepared and its low-temperature properties, its sensitivity and detonations characteristics have been investigated. The thermal stability at 65°C was excellent. The composition has a glass transition temperature of -35°C, which provide for a good elasticity at relatively low temperatures. Small-scale safety tests (BAM drop test and BAM friction test) showed that the composition is relatively insensitive. A detonation test has been performed and the composition did not detonate at a diameter of 25 mm.</p>		
<b>Keywords</b> PolyGlyN, FOX-7, diamino-dinitroethylene, PBX		
<b>Further bibliographic information</b>	<b>Language</b> Swedish	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Pages</b> 16 p.	
	<b>Price acc. to pricelist</b>	

# Innehållsförteckning

<b>INLEDNING</b> .....	<b>5</b>
<b>EXPERIMENTELLT</b> .....	<b>6</b>
MATERIAL.....	6
<i>Polymer</i> .....	6
<i>Mjukgörare</i> .....	6
<i>Härtningsmedel</i> .....	6
HÄRDNING .....	6
METODER.....	6
<b>RESULTAT OCH DISKUSSION</b> .....	<b>8</b>
BINDEMEDEL .....	8
OMKRISTALLISATION AV FOX-7 .....	9
FORMULERING .....	10
DETONERBARHETSPROV .....	14
<b>TACK</b> .....	<b>16</b>
<b>REFERENSER</b> .....	<b>16</b>

## Inledning

Syftet med den pågående forskningen inom energetiska material i Sverige syftar till att ta fram mer kraftfulla, säkra och miljövänliga explosivämnen som passar in i den nya försvarsstrategin för försvarsmakten. Det finns två huvudinriktningar, där den ena kretsar kring nya formuleringar med låg känslighet för att nå förbättrad ammunitionssäkerhet och den andra där man vill nå bättre prestanda med acceptabel känslighet. Ett problem med lågkänsliga formuleringar har varit att låg känslighet medfört lägre prestanda. 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7) är en god kandidat när det gäller lågkänsliga sprängämnen. Termokemiska beräkningar har dessutom visat att man kan uppnå en högre prestanda med formuleringar baserade på FOX-7 och energetiska bindemedel än vad man får med hexotol (Figur 1).



**Figur 1** Beräknad detonationshastighet hos olika FOX-7 formuleringar (Cheetah 2.0).

## Experimentellt

### Material

#### *Polymer*

- PolyGlyN, Bx45, Poly(glycidyl nitrat), (Nobel Enterprises, UK).

#### *Mjukgörare*

- Bu-NENA, N-n-butyl-N-(2-nitroso-ethyl)nitramine, (DYNO Industrier ASA, Norge).
- DNEB, 2,4-dinitroetyl bensen, (FOI, Sverige).
- BDNPA/F, Bis(2,2-dinitropropyl)acetal & Bis(2,2-dinitropropyl)formal (1:1), (Gencorp Aerojet, USA).

#### *Härtningsmedel*

- H<sub>12</sub>MDI (Desmodur-W), 4,4'-dicyklohexylmetan diisocyanat, (Bayer, Tyskland).
- DBTDL, Dibutyl tenn dilaurat, (Merck, Tyskland).
- FeOct, Järnoctoate, 6% Fe (Hoecht, Tyskland).

### Härdning

Mängden diisocyanat,  $m_{NCO}$ , som behövs för att reagera polyolen med H<sub>12</sub>MDI beräknas ur följande ekvation,

$$\frac{f_{NCO}}{M_{NCO}} \cdot m_{NCO} = \left[ \frac{HOV_{polymer(tri)}}{56100} \cdot m_{polymer(tri)} \right] \cdot \left[ \frac{NCO}{OH} \right]$$

där  $f$  står för funktionalitet, d.v.s. antalet reaktiva grupper per molekyl.  $M$  står för molekylvikt och  $m$  är mängden av en komponent.  $\left[ \frac{NCO}{OH} \right]$  står för molförhållande,

d.v.s. förhållandet mellan antalet isocyanatgrupper och antalet hydroxylgrupper. PolyGlyN har är trifunktionell och i den här studien har ett molförhållande på 0.95 använts.

### Metoder

Kompatibiliteten mellan FOX-7 och olika material analyserades med mikrokolorimetri. Mätningen gjordes isotermt vid 65°C i en Thermal Activity Monitor, TAM 2277, mikrokolorimeter. Noggrannheten hos mikrokolorimetern är bättre än ±0.5 J/g under en vecka. Proverna placerades i 3 ml glasvialer som sedan förslöts med aluminium/gummi-lock. Provvikten var ca 1 g.

Slag- och rivkänsligheten hos den härdade formuleringen har undersökts utifrån FN:s BAM standard ST/SG/AC.10/11,<sup>[1]</sup> med två undantag. Nr 1: slagkänsligheten bestämdes med en 2 kg fallvikt. Nr 2: Slag- och rivkänsligheten anges som högsta fallhöjd resp. belastning utan att reaktion sker.

De termiska egenskaperna hos den härdade formuleringen bestämdes med en Mettler DSC 30 i kvävgasatmosfär (50 ml/min). 10 mg prov vägdes in och förslöts i 40 $\mu$ l aluminiumkoppor. Locket på kopporna hade ett hål. DSC:n kalibrerades med indium ( $T_m = 156.6^\circ\text{C}$ ) och vattenfri *n*-oktan ( $T_m = -57^\circ\text{C}$ ) för glastemperaturmätningar och med endast indium för sönderfallsstudier. Alla mätningar gjordes vid en uppvärminingshastighet på 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Gjutbarheten hos den ohärdade formuleringen undersöktes vid olika fyllnadsgrader med en Stresstech Melt HR reometer vid 40 $^\circ\text{C}$ . Viskositeten bestämdes vid olika skjuvhastigheter i området 0.2 till 2.5 s $^{-1}$ . Enhetsviskositeten är definierad som viskositeten vid en skjuvhastighet = 1 s $^{-1}$ . Till viskositetsvärdena kan man anpassa en ekvation som kallas Power Law-ekvationen,

$$\eta = K\dot{\gamma}^n$$

där  $\eta$  är viskositeten och  $\dot{\gamma}$  är skjuvhastigheten. Parametrarna,  $K$  och  $n$ , i Power Law-ekvationen kan användas för att få en uppfattning om gjutbarheten hos en formulering. Generellt vill man ha små värden på  $K$  och  $n$  ska ligga mellan 0 och 1, men gärna nära 1.<sup>[2]</sup>

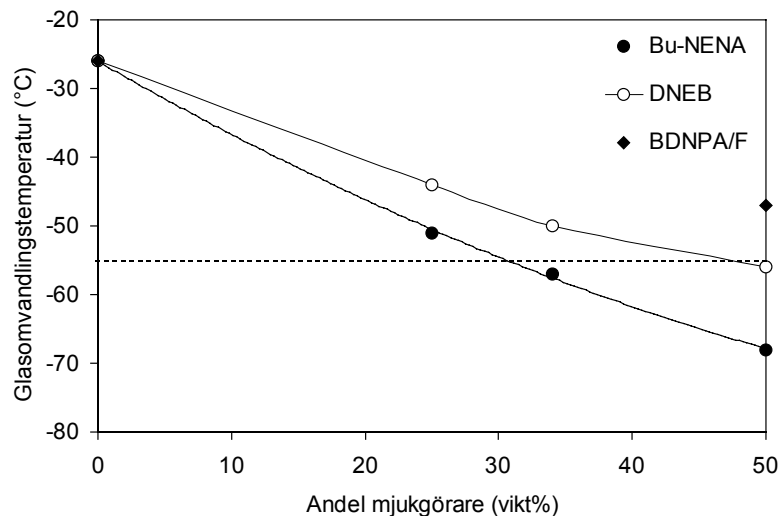
Härdningsförloppet har studerats med en Stresstech Melt HR reometer vid 40 och 60 $^\circ\text{C}$ . Mätningen utfördes i oscillationsmode med en konstant töjning = 0.001 och med en konstant frekvens = 0.1 Hz.

Detonerbarhetsprov på den härdade formuleringen utfördes och utvärderades enligt SÄIFS 1986:1.<sup>[3]</sup>

## Resultat och Diskussion

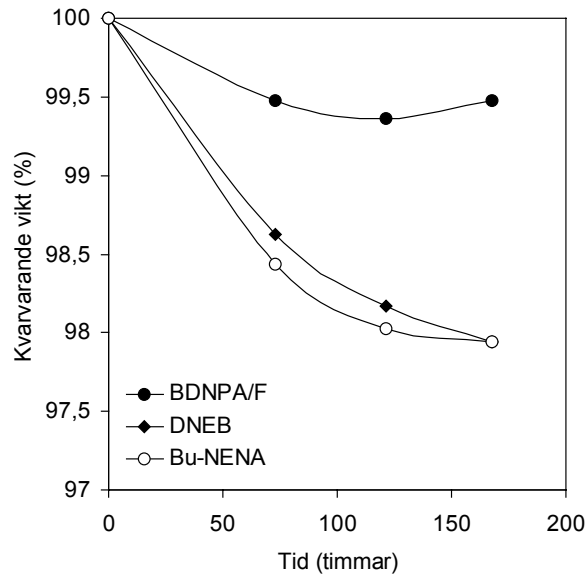
### Bindemedel

Syftet med detta projekt är att ta fram en komposition, baserad på FOX-7 och ett energetiskt bindemedel. Vi valde, utifrån beräkningar, att använda ett bindemedel som består av polyGlyN (prepolymer). Ohärdad polyGlyN har en glasomvandlingspunkt på  $-23^{\circ}\text{C}$  (glasomvandlingspunkten ökar dessutom med ca  $10^{\circ}\text{C}$  när polymeren härdas<sup>[4]</sup>). Det är naturligtvis inte lika viktigt för ett sprängämne att klara extremt låga temperaturer som för ett flygplansburet raketkrut, men för att sprängämnet ska kunna bibehålla sin elasticitet vid lägre temperaturer vill man ändå ha en relativt låg glasomvandlingstemperatur ( $T_g$ ). För att sänka  $T_g$  hos formuleringen tillsätts en mjukgörare och för att bibehålla prestanda används en energetisk sådan. En annan anledning till att man vill använda mjukgörare är att man förbättrar gjutbarheten hos formuleringen (viskositeten sänks). Ett antal energetiska mjukgörare har utvärderats i samband med polyGlyN (Figur 2) och Bu-NENA är den effektivaste när det gäller att sänka  $T_g$  och viskositeten. Bu-NENA har däremot väldigt lätt för att migrera ur polymeren med tiden.



**Figur 2** Glasomvandlingstemperatur hos olika blandningar av ohärdad polyGlyN och energetiska mjukgörare.





**Figur 3** Viktmiskning hos blandningar av ohärdad polyGlyN och energetiska mjukgörare.

Sammansättningen hos det utvalda bindemedlet som studerats vidare finns beskrivet i Tabell 1.

**Tabell 1** Sammansättning hos det energetiska bindemedlet.

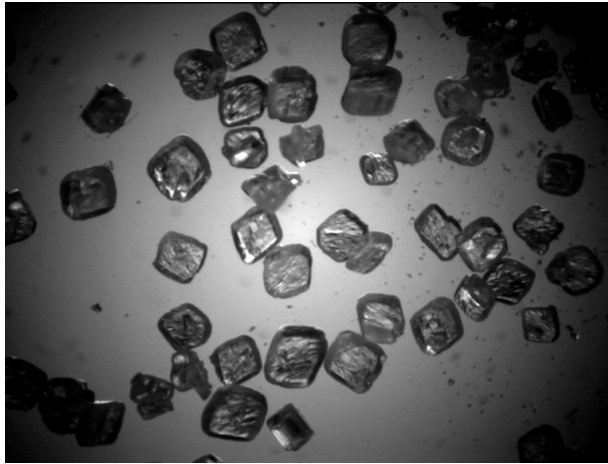
Komponent	Mängd (viktsandelar)
PolyGlyN	100
Bu-NENA	25
H <sub>12</sub> MDI (Desmodur-W)	16.7
DBTDL	0.1

Härdning: 1 dygn vid 50°C.

Den kemiska kompatibiliteten mellan bindemedlet och FOX-7 har undersökts med mikrokolorimetri vid 65°C och inga oönskade reaktioner har observerats. Glasomvandlingspunkten för detta bindemedel sker vid -35°C, vilket gör att sprängämnet kommer att bibehålla sin elasticitet även vid relativt låga temperaturer.

### Omkrystallisation av FOX-7

En förutsättning för att kunna gjuta ett sprängämne är att man har tillgång till FOX-7 partiklar med bra form och storlek. Optimalt vill man ha sfäriska partiklar av minst två olika storlekar, 73 % av en större fraktion (ca 250-350 µm) och 27 % av en mindre fraktion (ca 35-50 µm).<sup>[5]</sup> FOX-7 från syntes har ”fel” partikelform och partiklarna är mycket små. Därför har det utarbetats en metod där FOX-7 omkrystalliserar i en blandning av N-metylpyrrolidon och vatten. Man erhåller kubiska partiklar (Figur 4) med en ganska bred storleksfördelning (ca 30-800 µm). Genom siktning kunde vi få fram två lämpliga storlekar av FOX-7.

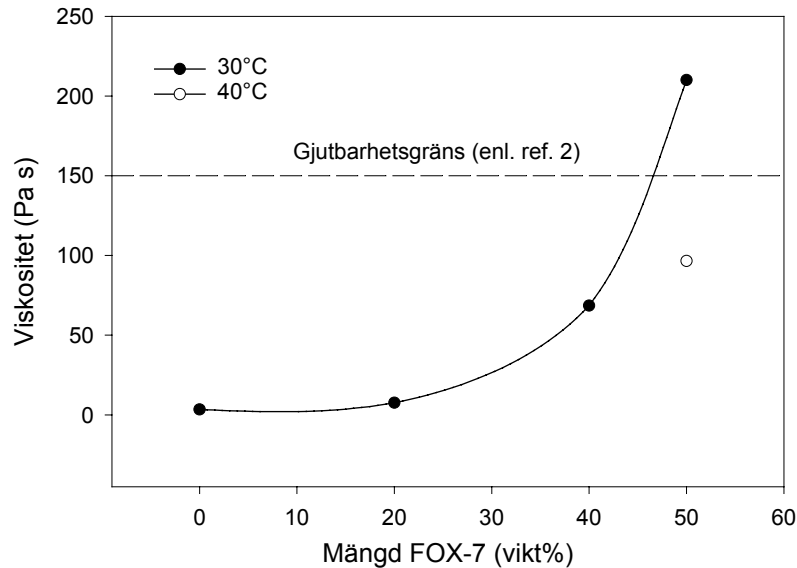


**Figur 4** FOX-7 omkristalliserad i N-metylpyrrolidon/vatten.

### **Formulering**

Småskalig formulering (ca 5 g med 75 vikt% FOX-7 (*Formulering 1*)) har gjorts för hand och testats i BAM fallhammare och BAM rivprov. Det visade sig att denna formulering var mer stötkänslig än ren FOX-7 resp. rent bindemedel. Provet innehöll antagligen mycket luft och en förbättrad bearbetning ger troligen ett bättre resultat. BAM rivprov påvisade ingen känslighet för friktion (Tabell 3).

Inför formulering i större skala undersöktes de reologiska egenskaperna hos blandningar av FOX-7 (den stora fraktionen, 250-355  $\mu\text{m}$ -partiklar) och bindemedel. Gjutbarhetsgränsen låg vid ca 50 vikt% FOX-7. Därefter fick massan en allt för hög viskositet (Figur 5). Vi valde därför att använda oss av 50 vikt% av den stora fraktionen (250-355  $\mu\text{m}$ ) och 30 vikt% av en liten fraktion ( $< 70 \mu\text{m}$ ). Vid en fyllnadgrad på 50 vikt% FOX-7 erhöles  $n = 0.18$  vilket kan jämföras med ett standard AP/HTPB-kрут (80 vikt% AP) som har  $n = 0.46$ . Idealt vill man ha ett  $n$  så nära 1 som möjligt för att ha god gjutbarhet.<sup>[2]</sup> Power law-parametrarna visar att gjutbarheten bör förbättras och det är troligen partikelformen hos FOX-7 som påverkar mest.



**Figur 5** Gjutbarhet hos polyGlyN/Bu-NENA och FOX-7 (250-355µm partiklar). Skjuvhastighet =  $1\text{s}^{-1}$ .

**Tabell 2** Enhetsviskositet och Power Law-parametrar för olika FOX-7 formuleringar

Bindemedel <sup>a</sup> (%)	FOX-7 (%)	Enhetsviskositet (Pa·s)	$K$	$n$
100	-	3.45	3.5	0.03
80	20	7.64	7.7	0.04
60	40	68.6	67.4	0.06
50	50	210	193.8	0.22
50	50	96.6	94.3	0.18
HA80S92 <sup>b</sup>		440	424	0.46

a) Sammansättningen hos bindemedlet finns beskriven i Tabell 1.

b) HA80S92 är ett standard ammoniumperklorat/HTPB-kрут med FeO tillsats. 80 vikt% AP.

Ett första försök till formulering i större skala (ca 600 g med 80 vikt% FOX-7) resulterade i en väldigt trögflytande massa där fukt från FOX-7 gjorde det omöjligt att gjuta. FOX-7 måste således torkas väldigt noga innan formulering. Torkningen sker vid 40°C.

Till den slutliga gjutningen av prover till detonerbarhetsprovet sänktes halten FOX-7 till 70 vikt% (50 vikt% av den stora fraktionen och 20 vikt% av den mindre) (*Formulering 2*). Slagkänsligheten hos denna formulering är relativt hög med tanke på att de ingående komponenterna har lägre känslighet än formuleringen själv. Vad detta beror på har ännu inte utretts. Det kan ha att göra med den ganska höga tvärbindningsgraden hos bindemedlet. PolyGlyN är en trifunctionell prepolymer och med den mängd tvärbindare vi har använt får man en ganska hårt tvärbunden matris som antagligen inte är tillräckligt elastisk. Studier kring detta har påbörjats. Ingen rivkänslighet har däremot kunnat påvisas.

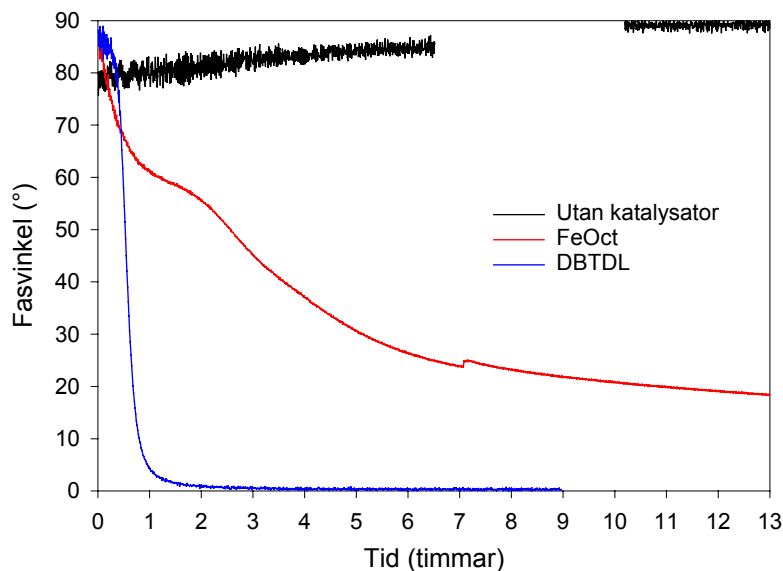
**Tabell 3** Slag- och rivkänslighet hos formuleringar och dess ingående komponenter.

Prov	Fallhöjd <sup>a</sup> (cm)	Minsta belastning (kp)
FOX-7 (omkrist., 250-355 µm)	79	-
FOX-7 (omkrist., < 70 µm)	63	-
Bindemedel <sup>b</sup>	159	-
Formulering 1 (75% FOX-7)	40	> 36
Formulering 2 (70% FOX-7)	40	> 36

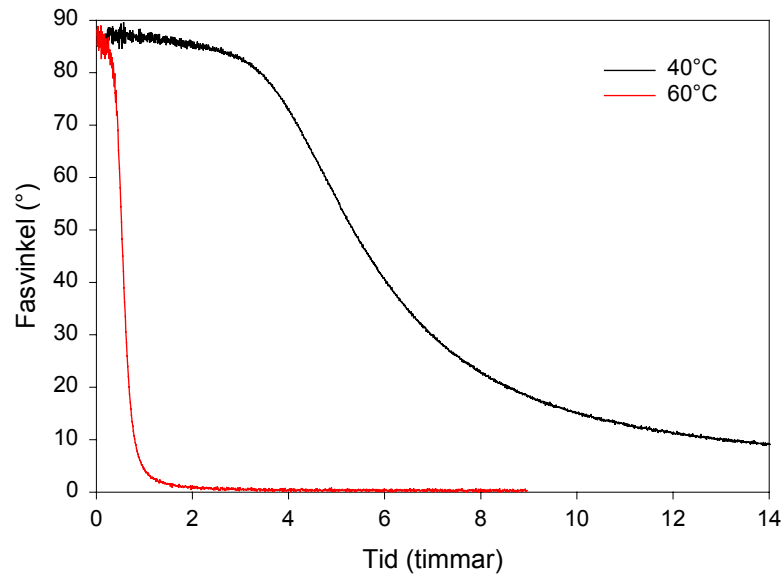
a) Den högsta fallhöjd där ingen reaktion sker

b) Sammansättningen hos bindemedlet finns beskriven i Tabell 1.

Ett problem med den utvalda kompositionen är att härdningsförloppet är väldigt snabbt. Det har gjorts försök att härda bindemedlet utan katalysator och det fungerade inte. Ett annat sätt som provats är att byta till en mindre reaktiv katalysator, FeOct. Ett ytterligare sätt som undersökts är att härda vid en lägre temperatur. Härdningsförloppen med DBTDL och FeOct studerades i reometer vid 40 och 60°C. Figur 6 visar hur fasvinkeln förändras under härdningen när olika katalysatorer används. Fasvinkeln beskriver hur elastiskt ett material är. När fasvinkeln = 90° har man en vätska utan elasticitet och när fasvinkeln = 0° har man ett perfekt elastiskt gummimaterial. Det visade sig att DBTDL gör att härdningen blir väldigt snabb, mindre än 1 timme. FeOct, däremot, är långsammare. Det tar lång tid innan hela härdningen är klar, men redan efter ca 1,5 timmar har viskositeten ökat till 150 Pa·s, dvs gränsen för gjutbarhet. Ingen av dessa katalysatorer fungerar perfekt och därför bör andra sorters katalysatorer studeras.

**Figur 6** Härdningsförlopp hos bindemedlet med olika typer av katalysatorer vid 60°C.

Ett annat sätt att förlänga pot-life kan vara att härda vid en lägre temperatur därför jämfördes härdningen vid 40 och 60°C med DBTDL som katalysator (Figur 7). Det visade sig att härdningen gick långsammare. Rent praktiskt vill man dock ha ytterligare tid på sig eftersom blandningen sker vid 40°C och redan då kan härdningen starta och viskositeten öka, dvs. innan själva gjutandet har påbörjats.



**Figur 7** Härdningsförlopp hos bindemedlet vid olika temperaturer.

### Detonerbarhetsprov

Detonerbarhetsprov utfördes på två prov av formulering 2 (70% FOX-7) för att bedöma dess känslighet för en detonationsstötvåg. Som referensprov användes koksalt och hexotol (60/40).



**Figur 8** Försöksuppställning med stålrör DN 25.

Det visade sig att FOX-7 formuleringen inte detonerar i stålrör med en diameter på 25 mm (Tabell 4 och Figur 9).

**Tabell 4** Resultat från detonerbarhetsprovet.

	Fortplantning	Splittring	Utseende
Salt (inert)	Ingen fortplantning	Röret ej splittrat	Figur 9
Hexotol	Fortplantning	Röret splittrat	Figur 9
Formulering 2, prov 1	Ingen fortplantning	Röret ej splittrat	Figur 9
Formulering 2, prov 2	Ingen fortplantning	Röret ej splittrat	Figur 9

Referensprov (koksalt)



Referensprov (Hexotol 60/40)



Formulering 2, prov 1



Formulering 2, prov 2



**Figur 9** Resultat av detonationsprov med 25 mm rör.

En del sprängämne hade försvunnit i rörets mynning under testet (Figur 10) och i prov 2 var hålet större. Detta beror dock på att en luftbubbla fanns i sprängämnet som sannolikt hade bildats vid gjutningen.



**Figur 10** Formulering 2, prov 1 (t.v.) och prov 2 (t.h.).

## Tack

FMV tackas för finansieringen av detta arbete.

Ett stort tack till Camilla Sandberg för omkristallisationsarbetet, Lars Bodin för de småskaliga känslighetstesterna, Henric Östmark för val av testmetoder samt Helena Bergman för bakgrundsinfo.

## Referenser

1. United Nations. *Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria*. ST/SG/AC.10/11/Rev.2.
2. Keizers H. L. J., Hordijk A. C., van Vliet L. D., Bouquet F. (2000). *Modelling of composite propellant properties*. 36<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Huntsville, Al, USA, 17-19 juni. AIAA 2000-3323.
3. SÄIFS 1986:1. Sprängämnesinspektionens författningssamling. Sprängämnesinspektionens allmänna råd om känslighetsprovning av explosivämnen. 6 juni 1986. Kapitel 12, sid. 83-89.
4. Bunyan P., Cunliffe A., Honey P. (1998). Plasticizers for new energetic binders. *29th International Annual Conference of ICT*, pp. 86-1—86-14.
5. German R. M. (1994). *Powder metallurgy science*, 2nd ed., MPIF, New Jersey, USA.