

Helena Bergman, Sara Wallin, Henric Östmark

FOX-7 Sönderfallsstudier: Del 1

TOTALFÖRSVARETS FORSKNING SINSTITUT

Vapen och Skydd

147 25 Tumba

FOI-R--0570--SE

September 2002

ISSN 1650-1942

Underlagsrapport

Helena Bergman, Sara Wallin, Henric Östmark

FOX-7 Sönderfallsstudier: Del 1

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och Skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0570--SE	Klassificering Underlagsrapport
	Forskningsområde 5. Bekämpning	
	Månad, år September 2002	Projektnummer E2004
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 51 VVS med styrda vapen	
Författare/redaktör Helena Bergman Sara Wallin Henric Östmark	Projektledare Helena Bergman	
	Godkänd av 	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig Henric Östmark	
Rapportens titel FOX-7 Sönderfallsstudier: Del 1		
Sammanfattning (högst 200 ord) FOX-7 är en substans som rönt stort intresse på grund av sin låga känslighet och relativt höga prestanda. I denna rapport presenteras den första delen av en sönderfallsstudie som påbörjats för att ge ett underlag för bedömningar av lämpliga applikationer för substansen. Undersökningarna kommer att kunna ge indata till framtida modeller samt ge värdefull information om möjligheten till lagring av substansen. I rapporten presenteras data från DSC och olika masspektroskopiska experiment.		
Nyckelord FOX-7, DSC, masspektrometri, sönderfallsstudier		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 11.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista Sekretess	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R--0195--SE	Report type Base data report
	Research area code 5. Combat	
	Month year September 2002	Project no. E2004
	Customers code 5. Contracted Research	
	Sub area code 51 Weapons and Protection	
Author/s (editor/s) Helena Bergman Sara Wallin Henric Östmark	Project manager Helena Bergman	
	Approved by	
	Scientifically and technically responsible Henric Östmark	
Report title (In translation) FOX-7 Decomposition studies: Part 1		
Abstract (not more than 200 words) FOX-7 is a substance that has met a lot of attention mainly due to its low sensitivity and its relatively high performance. In this report the results from the first part of the decomposition study is presented. The purpose of this investigation is to be able to give background for decisions about future applications for the substance. The investigations will also give input to new models and valuable information concerning long time storage of the substance. In the report results from DSC and various mass spectroscopical experiments are given.		
Keywords FOX-7, DSC, mass spectrometry, decomposition studies		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 11 p.	
	Price acc. to pricelist Security classification	

Innehållsförteckning

Inledning	5
Experimentellt	5
DSC	5
Masspektrometri	7
Diskussion och fortsatt arbete	10
Tack	10
Referenser	10

Inledning

Den pågående forskningen inom energetiska material i Sverige syftar till att ta fram mer högpresterande, säkrare och miljövänligare explosivämnen som passar in i den nya försvarsstrategin för försvarsmakten. Detta styr forskningen i två huvudriktningar: en med formuleringar där känsligheten sänks, vilket ökar säkerheten och formuleringarna kommer att finna tillämpningar i internationella operationer, en annan där betydligt högre prestanda och acceptabel känslighet eftersträvas.

FOX-7 är ett explosivämne som rönt stort intresse. Intresset ligger i att substansen har ett stort användningsområde tack vare dess låga känslighet kombinerat med dess relativt höga prestanda (något lägre än för RDX). Substansen syntetiserades av syntesgruppen vid FOI⁽¹⁾, patentsöktes och har sedan licensierats till NEXPLO Bofors AB för uppskalning och exploatering. För att få värdefull data till formuleringsarbete med substansen och indata till modelleringsarbete är det viktigt att ämnet karakteriseras på så många sätt som möjligt. Med DSC (Differential Scanning Calorimetry) kan man se eventuella fasövergångar, som kan påverka ämnets densitet, och sönderfallstemperatur vilket är väsentligt för applikationerna. Med mikrokolorimetri kan man uppskatta substansens lagringsbeständighet och undersöka dess kompatibilitet med andra ämnen. Masspektrometriska studier av sönderfall ger oss värdefulla ledtrådar om hur materialet sönderfaller under olika betingelser. Dessa iakttagelser är av stor betydelse när formuleringar av ämnet för olika applikationer sker. Denna rapport presenterar resultat från denna typ av undersökningar som är genomförda till dags dato. Dessa studier är av yttersta vikt vid bedömningar av säkerhet vid framtida tillämpningar.

Experimentellt

DSC

DSC som användes är en Mettler DSC 30 med en keramisk sensor. Alla experiment, liksom kalibreringarna, har utförts i kväveatmosfär. Kvävgasflödet var ungefär 50 ml/minut. DSCn kalibrerades med indium (Mettler Calibration Standard) och kalibreringen utvärderades enligt Mettler's rekommendationer⁽²⁾. Proven placerades i aluminiumkoppar med perforerade lock och värmdes sedan från rumstemperatur med en uppvärmningshastighet mellan 0,5 - 10°C/min. FOX-7s DSC spektrum uppvisar en komplex struktur med två exoterma toppar, en vid 238 °C/min och en annan vid 281 °C/min. I tabell 1 visas en jämförelse av aktiveringsenergin för RDX och FOX-7. Aktiveringsenergin beräknades enligt ASTM metod E 698-79 genom att plotta $-\ln(\beta/T^2)$ mot $1000/T$ där β upphettningshastigheten i

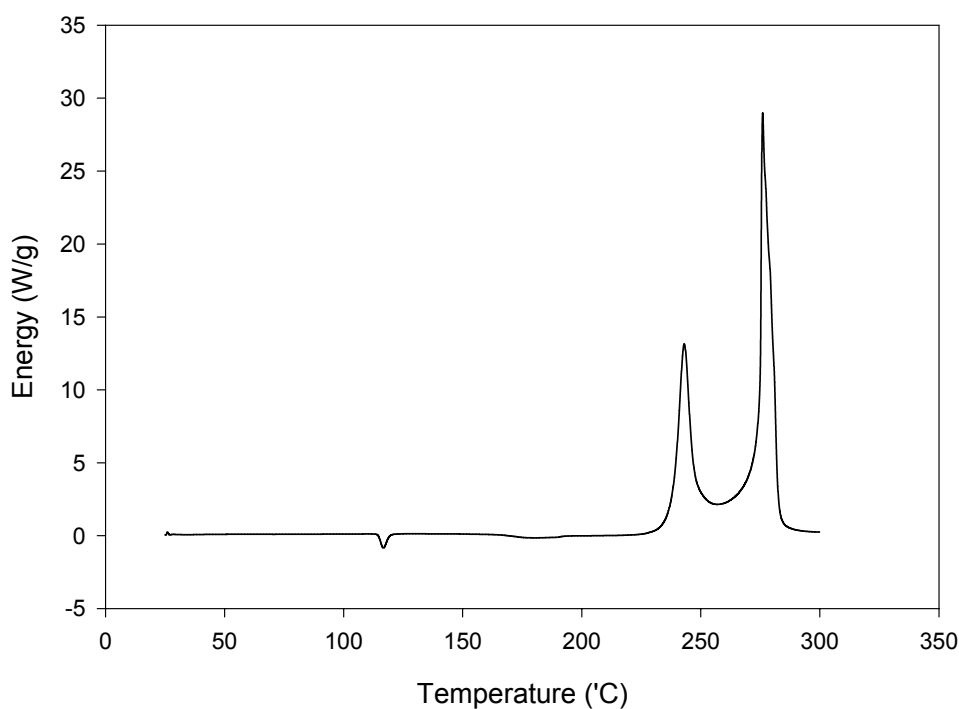
°C/minut och T topptemperaturen i K. Aktiveringsenergin räknades sedan ut genom att anpassa en rät linje till kurvan och med hjälp av ekvation 1.

$$E_a = R \frac{d - \ln(\beta / T^2)}{d(1/T)} \quad \text{Ekvation 1}$$

Tabell 1 visar att aktiveringsenergin för FOX-7 är högre än den för RDX vilket talar till FOX-7s fördel.

Tabell 1. Aktiveringsenergies för DSC experiment i temperaturintervallet 210 – 250°C

Explosivämne	E _a (kcal/mol)
FOX-7	56
RDX	48



Figur 1. DSC spektrum av FOX-7 vid en uppvärmningshastighet av 10°C/min.

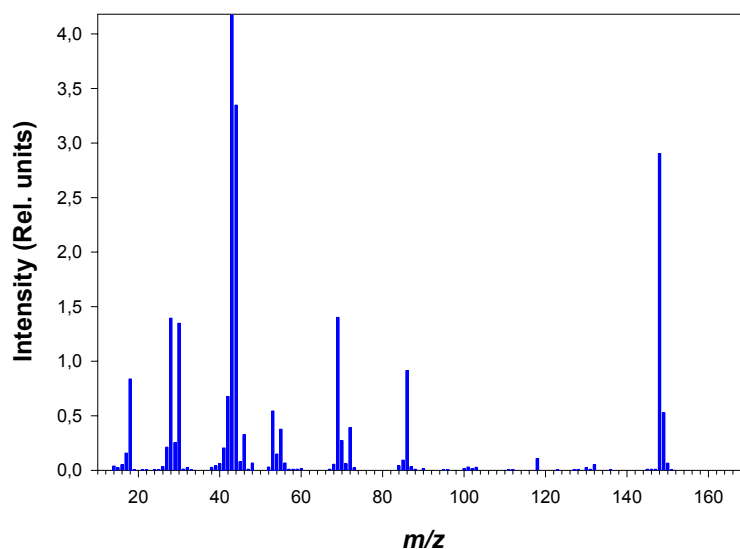
Masspektroskopi experiment

Det har tidigare visats att RDX termiska sönderfall har stora likheter med dess massfragmenteringsmönster⁽³⁾. En masspektroskopisk undersökning är alltså en naturlig startpunkt då ny information om ämnets sönderfallsmekanism söks.

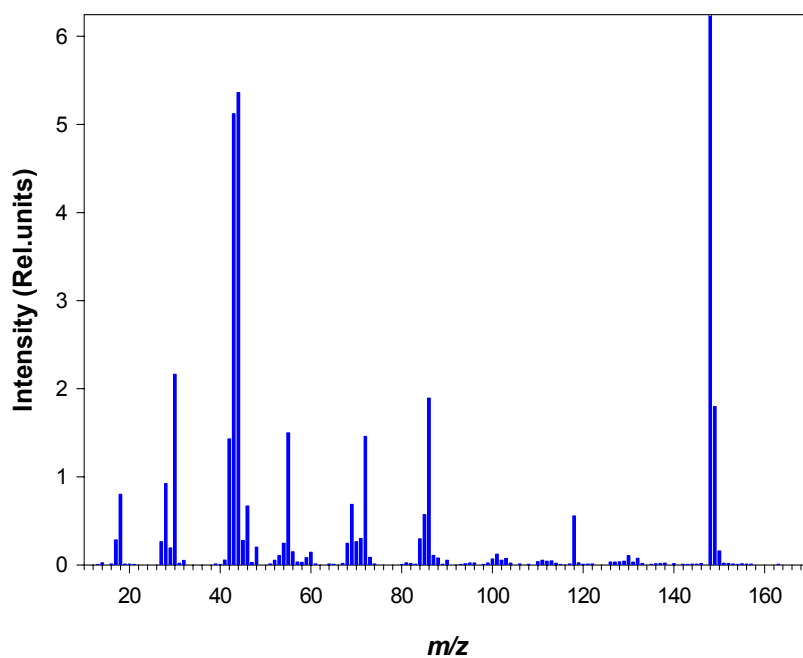
Den första delen av den masspektroskopiska undersökningen ägde rum på ett JEOL 300D dubbelfokuserande magnetsektorinstrument utrustat med ett PC-baserat datorsystem som använder Technivent Vector/2 mjukvara för analys. Alla masspektra togs upp med fastfasinsläppet med varierande uppvärmningshastigheter. Både 20 eV, 70 eV och CI spectra registrerades.

En betydelsefull observation är att även vid 70 eV uppvisar FOX-7 en mycket stark molekyltopp (m/z 148). Detta tyder på att molekylen är mycket stabil jämfört med RDX. Det har tidigare rapporterats att NTO⁽⁴⁾ och TNT⁽⁵⁾ uppvisar små molekyltoppar vid 70eV. Masspektret vid 70 eV har bekräftats av DFRIT i Finland.

Både vid 20 eV och 70 eV kan vi se m/z 148, 130 och 18. Detta tyder på vatteneliminering på samma sätt som Sharma et al⁽⁶⁾ beskrivit för TATB. Om detta beror på sönderfall i masspektrometern eller om det är en termisk effekt är en fråga som måste utredas vidare. Andra intressanta masstoppar, som återfinns i spektrumet är en grupp vid m/z 42, 43, 44, en grupp vid m/z 53, 55 och toppar vid m/z 69, 72 och 86. I 20 eV spektrat minskar topparna vid m/z 53 och m/z 69 vilket indikerar att uppkomsten av dessa är en effekt av elektronbombardemang. I både 20 eV och 70 eV spektra kan man se spårmängder av m/z 102 (M – 46), där M står för FOX-7s ursprungsmassa 148. Detta sönderfall förutsågs av Karle et al⁽⁷⁾. Ytterligare studier krävs för att bekräfta detta sönderfall. Identifiering av topparna pågår. I figur 2 och 3 visas typiska FOX-7 spektra vid 20eV och 70eV.

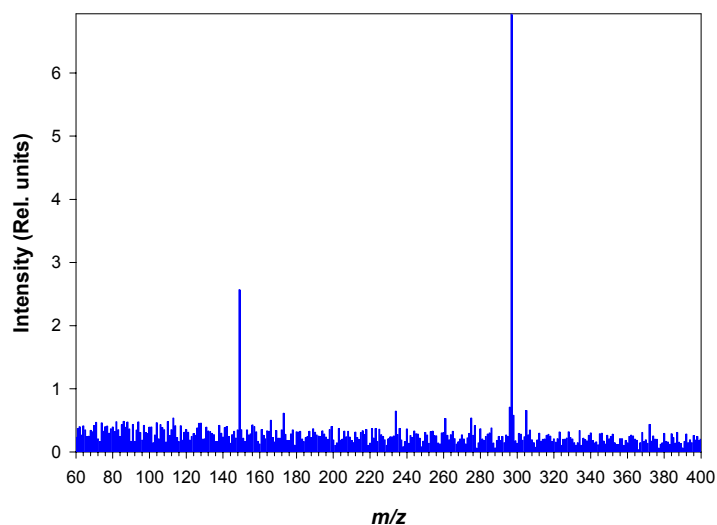


Figur 2. Spektrum av FOX-7 upptaget vid 70 eV med fastfasinsläpp och en uppvärmningshastighet av ca 20 °C /min.



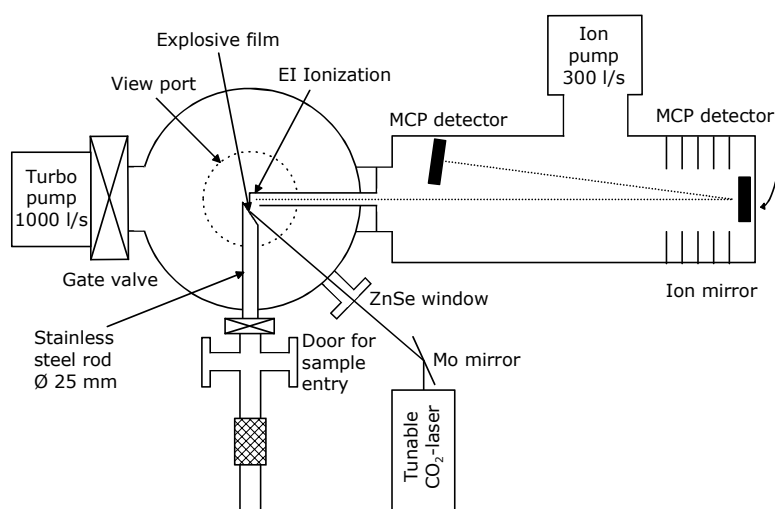
Figur 3. Spektrum av FOX-7 vid 20 eV med fastfasinsläpp och en uppvärmningshastighet på ca 20 ° C/min.

Ett CI spektrum med isobutan som reagens gas där FOX-7 förs in genom fastfasinsläppet med en uppvärmningshastighet på ca 20 °C/min kan ses i figur 4. I CI spektrumet kan man observera masstoppen ($m/z+1$) och en addukt eller dimer vid ($2m/z+1$). Ett liknande spektrum observerades på en masspektrometer utrustad med elektroprayjonisation. Vi kan i dagsläget inte avgöra om detta är en dimer eller en addukt.



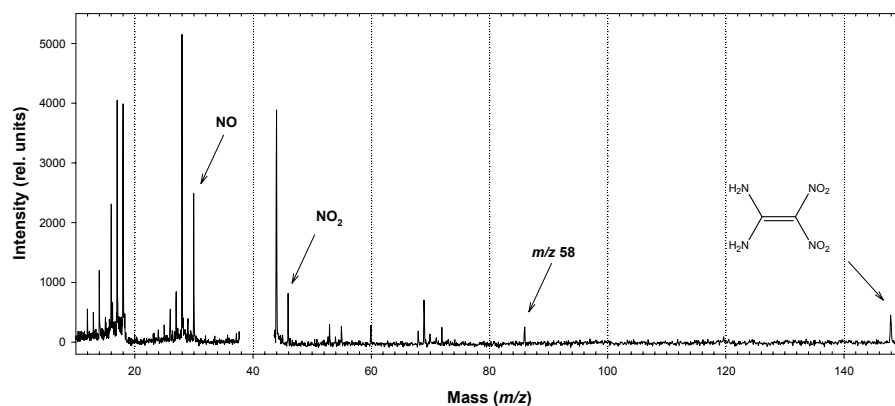
Figur 4. Ett CI spektrum av FOX-7 med fastfasinsläpp och isobutan som reagent gas.

För att få till stånd en bättre tidsupplösning och för att kunna variera typen av upphettning samt upphettningshastigheten, har en ny Time-of-Flight Masspektrometer (TOF) utvecklats. En schematisk skiss av instrumentet visas i figur 5. Denna experimentuppställning är en vidareutveckling av en tidigare teknik som kombinerar laserinducerat sönderfall med masspektrometrisk detektion⁽⁸⁾. Tidsupplösningen i denna uppställning är 20 000 scan/s vid 2-300 amu. De olika upphettningmetoder som kan användas är: elektriskuppvärmning, CO₂-laser uppvärmning och snabb YAG-laser ”uppvärmning”. Dessa olika uppvärmningssätt gör det möjligt för oss att variera reaktionsgraden från mycket långsam termisk upphettning till en ren stötvågsinitiering och göra en insamling av massdata i nära realtid. Detta instrument används för att få en mer detaljerad studie av det termiska sönderfallet.



Figur 5. Schematisk skiss över Time Of Flight (TOF) masspektrometer för CO₂-laserinducerade sönderfall.

Denna nya masspektrometer har vi börjat använda för att studera FOX-7s sönderfall. Ett exempel på ett masspektrum av FOX-7 från denna uppställning kan ses i figur 6. Genom att jämföra det rena EI-spektrumet med ett spektrum från CO₂-laserinducerat sönderfall kan man till en viss del separera det termiska sönderfallet från sönderfallet som skapas av jonbombardemanget. Till exempel så är bara m/z 86 närvarande i det spektrum som genererats av det laserinducerade sönderfallet, vilket pekar mot ett termiskt ursprung. En föreslagen identifiering är C₂H₂N₂O₂, (NH₂-C≡C-NO₂) eller C₂NO₃ vilken är mindre trolig. Andra intressanta iakttagelser är närvaron av NO och NO₂ vilket kan indikera att en möjlig sönderfallsmechanism är brytandet av C-NO₂ bindningen som föreslås av Karle et al.⁽⁷⁾.



Figur 6. Masspektrum av FOX-7 från CO₂-laserinducerat termiskt sönderfall, 100 W 80 ms. (Området mellan m/z 38 och 42 domineras helt av lösningsmedelstoppar och har därför tagits bort).

Diskussion och fortsatt arbete

Arbetet som beskrivs i denna rapport är en inledning på en mycket betydelsefull studie över FOX-7s sönderfall. Med den nya Time Of Flight masspektrometern har vi möjligheten att följa sönderfallsreaktioner i mycket nära realtid med olika typer av upphettningar. Detta ger oss mycket värdefull information till både modellering och formulering av substansen. För framtiden är det därför av yttersta vikt att masspektrometristudierna fullföljs.

Tack

Författarna vill passa på att tacka Försvarsmakten för det finansiella stödet för denna forskning. Vi vill också tacka Carina Eldsäter för DSC-mätningar och värdefulla diskussioner.

Referenser

1. N. V. Latypov, J. Bergman, A. Langlet, U. Wellmar, U. Bemm, "Synthesis and Reactions of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene": *Tetrahedron* 54, 11525-11536, (1998).
2. *Mettler Toledo Operating Instructions STAR^e Software, Version 5.0*, 1997, pp 10-1 - 10-24.
3. J. Stals, : *Transactions of the Faraday Society* 6, 67, (1971)
4. H. Östmark, H. Bergman, G. Åqvist, "The chemistry of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO): Thermal Decomposition.": *Thermochimica Acta* 213, 165-175, (1993).
5. A. Alm, O. Dalman, Frölén-Lindgren, F. Hultén, T. Karlsson, M. Kowalska "Analyses of Explosives. Physical-chemical data, chromatograms, mass-, IR- and NMR-spectra. Colour reactions and thin layer chromatography" FOA Rep. C 20276-D1 1978, FOA, .

6. J. Sharma, J. W. Forbes, C. S. Coffey, T. P. Liddard, "The Physical and Chemical Nature of Sensitization Centers Left from Hot Spots Caused in Triaminotrinitrobenzene by Shock or Impact": *Journal of Physical Chemistry* 91, 5139 - 5144, (1987)
7. Asta Gindulytė, Lou Massa, Lulu Huang and Jerome Karle, "Proposed Mechanism of 1,1-Diamino-Dinitroethylene Decomposition: A Density Functional Theory Study", *J. Phys. Chem.* **103** (1999): 11045-11051.
8. Henric Östmark, Helena Bergman and Katrin Ekvall, "Laser pyrolysis of explosives combined with mass spectral studies of the ignition zone", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **24** (1992): 163-178.