

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

Nanomatériaux pour des Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes
NS3E, UMR 3208 ISL/CNRS/UNISTRA

THÈSE

 présentée par :

Virginie GOETZ

Soutenance le : 7 Janvier 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Science des matériaux

Préparation de nanothermites réactives désensibilisées

THÈSE dirigée par :
M. GIBOT Pierre

Docteur HDR, Chargé de recherches CNRS,
Université de Strasbourg, Saint-Louis

RAPPORTEURS :
Mme CASSAIGNON Sophie
M. DANTRAS Eric

Professeur, Sorbonne Université, Paris
Maître de Conférences HDR, Université Toulouse III,
Toulouse

EXAMINATEURS :
M. BERLING Dominique
Mme LAMY Peggy

Professeur, Université de Haute Alsace, Mulhouse
Docteur, Direction Générale de l'Armement,
Bourges

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs de l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), Messieurs Christian de VILLEMAGNE et Thomas CZIRWITZKY de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de l'ISL qui conclut mon cursus universitaire.

Je remercie la DGA-AID et l'ISL d'avoir co-financé ce projet.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et de participer à cette soutenance de thèse. Je remercie Madame Sophie CASSAIGNON et Monsieur Eric DANTRAS de m'accorder du temps pour l'évaluation des résultats en tant que rapporteurs. Je remercie également Monsieur Dominique BERLING et Madame Peggy LAMY d'avoir accepté de discuter de mes travaux en tant qu'examineurs.

Je remercie Monsieur Denis SPITZER, directeur du laboratoire Nanomatériaux pour des Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E – UMR 3208 CNRS/ISL/Unistra), de m'avoir accueillie au laboratoire NS3E pour effectuer ma thèse.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur Pierre GIBOT, mon directeur de thèse, pour son accompagnement et son soutien durant toute mon aventure à l'ISL. Son suivi, sa patience, sa disponibilité mais aussi la confiance qu'il m'a témoignée m'ont permis d'apprendre énormément tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je ne pouvais espérer meilleur encadrement et je le remercie très sincèrement pour tout cela.

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont permis d'avancer dans mon travail de façon agréable :

Merci aux photographes de l'ISL et particulièrement Monsieur Yannick BOEHRER pour les vidéos de combustion menées au laboratoire, dont les images agrémentent ce manuscrit, mais aussi pour les conseils lors de l'analyse de la luminosité des images de combustion.

Merci à Monsieur Marc COMET pour son aide lors de la préparation des allumeurs, de la destruction d'échantillons énergétiques et de toutes les discussions qui s'ensuivent.

Merci à Monsieur Fabien SCHNELL pour les clichés MEB.

Merci à Monsieur Loïc VIDAL pour les images MET et pour l'accueil lors de certaines observations.

Merci à Franck OUDOT pour l'aide apportée lors des mesures de conductivité électrique et les nombreux tests de sensibilités au choc et à la friction (et ton fameux accent suisse lors des mesures).

Merci à Bastien LALLEMAND de m'avoir aidé pour la caractérisation des échantillons en ATG, DSC et MEB. Je ne te remercierai pas d'avoir gagné les paris qu'on a pu faire mais je garderai en mémoire ta tête quand je t'ai dépassé au classement MPP (et ça, ça n'a pas de prix).

Merci à Cédric SCHWARTZ pour l'aide lors des mesures en bombes calorimétriques, la bonne humeur au labo et en dehors et évidemment le soutien entre doctorants. Ce fut une belle aventure et je te souhaite beaucoup de courage pour la fin, futur docteur (au facteur h qui va déchirer).

Merci à Cédric MARTIN et Jean-Baptiste COTY pour la bonne humeur qui régnait dans le 34.

Merci à Estelle PUEL, soutien féminin dans le labo durant quelques mois. Je te souhaite le meilleur pour ta fin de thèse.

Merci à Pierre-Henry ESPOSITO pour ses conseils avisés et surtout pour l'organisation du MPP.

Merci à Morgane GUERCHOUX pour les petits midis, les visites au bureau ou au labo. C'était très cool de pouvoir continuer à se voir au quotidien et se raconter nos péripéties de labo.

Je souhaite remercier toutes les personnes du laboratoire avec qui j'ai eu plaisir à discuter : Pierre AGOSTINI, Quentin BAUERLIN, Jean-Edouard BERTHE, Maxime BLANCHON, Jean-Philippe BRACH, Yan BUSBY, Guillaume DIREUR, Guillaume GALLAND, Valériane GAXOTTE, Mazheva GUILLEVIC, William HILL, Jakob HÜBNER, Martin KLAUMÜNZER, Vincent PICHOT, Denis PRÜSSING, Emeline LOBRY, Laurent SCHLUR, Michael SCHÄFER, Yann SERRE, Guillaume THOMAS, Maxence VINCE, Thibault ZWINGELSTEIN. Plein de courage aux futurs docteurs !

Je remercie également les personnels du groupe PEM qui m'ont toujours bien accueillie quel que soit le bâtiment, P1 ou M1, où j'ai eu mon bureau.

Je remercie Marie ALBISSER de m'avoir choisie pour participer au Hackathon de l'ISL et à l'ensemble de la team (Cédric, Denis et Alexander) avec qui j'ai passé de bons moments.

Je voudrais aussi remercier celles qui ont vécu la thèse avec moi d'un peu plus loin que le labo.

Chloé, merci d'avoir été présente dans cette aventure qu'est le doctorat. Toi qui sais ce qu'est le quotidien en thèse, merci pour toutes nos sessions râlage. Courage pour la fin, tu y es presque !

Aurélié, merci pour nos soirées, nos après-midis jeux, et nos sacrées aventures à travers la France. Merci pour ta présence et je te souhaite le meilleur pour la fin de ta thèse.

Margaux, merci pour le temps que tu m'as accordé en corrigeant une partie du manuscrit. Nos midis visio ont été une vraie source de motivation en ces périodes covid. Alors vraiment merci.

J'ai une pensée à ma (grande) famille, mes grands-parents, tonton, tata, parrain, marraine, cousins et cousines qui sont, j'en suis sûre, tous contents de me voir enfin terminer mes études.

Enfin, merci à mes parents et ma petite sœur (sans oublier Haïka notre boule de poils adorée), de m'avoir toujours soutenue et d'avoir toujours cru en moi dans n'importe quelles circonstances. Sans vous et tous vos encouragements, je ne serais pas allée aussi loin dans mes études. Alors cette thèse, c'est aussi un peu la vôtre. Merci pour tout.

Table des matières

Introduction générale	1
<u>Chapitre 1</u> : État de l'art	6
<u>Chapitre 2</u> : Techniques de caractérisation	53
<u>Chapitre 3</u> : La nanothermite Al/SnO ₂ et les additifs choisis	73
<u>Chapitre 4</u> : Ajouts d'additifs dans la nanothermite Al/SnO ₂	120
<u>Chapitre 5</u> : Ajouts d'additifs structurés avec l'oxyde et approche de structure unique additif-nanothermite	173
Conclusion générale	234
Annexes	240

Introduction générale

Contexte général

« Les activités pyrotechniques ne sont pas des activités comme les autres et le risque d'accident est une réalité au quotidien »¹. Cette citation, tirée d'une lettre de l'IPE (Inspecteur de l'armement pour les Poudres et Explosifs), rappelle que le domaine spécifique de la pyrotechnie n'est pas sans risques et que les accidents peuvent survenir à tout moment. La dangerosité des matériaux énergétiques, en raison de leurs fortes sensibilités vis-à-vis des sollicitations extérieures, peut expliquer les nombreux incidents qui se produisent chaque année.

Par exemple, une simple étincelle peut avoir de graves conséquences. En 2000, dans la ville d'Enschede aux Pays-Bas, une très forte explosion a eu lieu. Près de 180 tonnes de feux d'artifices ont brûlé dans un dépôt de stockage et de manutention de matériaux énergétiques. Le bilan humain et matériel est lourd : 22 personnes perdent la vie, 974 blessés sont recensés, un quartier est complètement détruit et un immense cratère de 13 m de diamètre et 1 m de profondeur se trouve à l'endroit où l'explosion s'est déroulée. Si l'origine de l'incident pyrotechnique n'a pas pu être déterminée formellement, de nombreux experts s'accordent sur une source électrique (court-circuit, défaut électrique) ayant eu lieu dans un atelier. Ainsi, à partir d'une étincelle, les artifices stockés temporairement dans cet atelier ont pris feu (~ 900 kg). Par une réaction en chaîne, la propagation de l'incendie initial a entraîné le départ en combustion d'autres containers à proximité². Cet incident dramatique souligne la dangerosité des matériaux énergétiques et la facile mise en combustion de ces derniers.

Après de tels événements, la sécurité pyrotechnique s'accroît. Rapidement, les autorités néerlandaises ont durci les autorisations d'exploitations des installations pyrotechniques à proximité de logements. Pourtant, chaque année de nouveaux événements sont recensés, que ce soit lors d'une utilisation civile, industrielle ou militaire. Sur la période de la thèse (2018 - 2021), 344 morts et 1468 blessés ont été dénombrés par les autorités françaises à travers le monde dont 3 morts et 36 blessés sur le seul territoire français³.

Le développement de matériaux énergétiques moins sensibles prend donc tout son sens. Les premiers travaux sur la désensibilisation de ces matériaux peuvent être attribués à Alfred Nobel, pour l'utilisation de kieselguhr, une matrice poreuse à base de silice, qui permet une baisse de sensibilité de la nitroglycérine. Au fil du temps, la recherche s'est accentuée sur de nouvelles formulations de matériaux énergétiques à la fois plus performants et plus stables (soit moins sensibles).

¹ Lettre de l'IPE n°36 de Janvier 2016, Éditorial de M. LUSSEYRAN.

² Rapport ARIA n°177730, Ministère chargé du développement durable – DGPR/SRT/BARPI, Septembre 2009.

³ Nombre de victimes calculé à partir des lettres de l'IPE n°42 à 47 (octobre 2018 – juillet 2021). Pour la période de juillet à novembre 2021, les chiffres ne sont pas disponibles (la lettre de l'IPE n'est disponible qu'en janvier 2022) et ne figurent pas dans les statistiques énoncées.

Contexte de l'étude

Ces dernières décennies, l'émergence des constituants de taille nanométrique a profité au déploiement de nouvelles compositions pyrotechniques. La réduction de la taille des composants permet d'accroître la surface spécifique conduisant à de meilleures performances réactives, comme le montre les thermites (taille micrométrique) et leurs homologues les nanothermites (taille nanométrique). Les thermites, découvertes par le chimiste russe Nikolai Beketov et brevetées par le chimiste allemand Hans Goldschmidt au XIXe siècle⁴, sont des mélanges constitués d'un métal (réducteur, combustible) et d'un oxyde (oxydant, comburant). La réaction d'oxydo-réduction entre ces deux composants donne lieu à un fort dégagement de chaleur. S'il existe bien quelques applications nécessitant l'utilisation de thermites (comme la soudure), leur faible réactivité ne permet pas une utilisation intensive. La réduction de la taille des composants à l'échelle nanométrique - on parle alors de nanothermites - permet d'obtenir de meilleures propriétés réactives (diminution du temps d'allumage, vitesse de combustion élevée). Ces compositions sont capables de générer rapidement de fortes quantités de gaz, c'est pourquoi elles peuvent être utilisées dans des applications de micro-propulsion ou dans les airbags.

Néanmoins, le passage à de faibles granulométries engendre de fortes sensibilités aux sollicitations extérieures. Ainsi, si les nanothermites présentent une sensibilité modérée face aux stimuli mécaniques (impact et friction), elles montrent une sensibilité très prononcée vis-à-vis de la décharge électrostatique (DES) ce qui constitue un réel risque lors de la manipulation de ces matériaux. Si des seuils de sensibilités ont été mis en place par l'OTAN pour les sollicitations mécaniques, la référence prise pour la sensibilité à la DES correspond à la quantité d'énergie que peut emmagasiner un corps humain (et qui peut potentiellement se décharger sur l'échantillon énergétique). En comparant les données recueillies des nanothermites, leur seuil de sensibilité est 1000 fois inférieur à la référence, démontrant la dangerosité de la manipulation par l'être humain de telles substances. Afin d'exploiter les propriétés réactives de ces compositions énergétiques et de développer leur domaine applicatif, il semble important de proposer des nanothermites pouvant garantir une manipulation sans risque tout en maintenant la réactivité, propriété première des nanothermites.

⁴ Goldschmidt H., *Method of producing metals and alloys*, US Patent n°578 868, 1897.

Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse a pour but de proposer de « nouvelles » compositions nanothermites conciliant deux aspects ; une sensibilité réduite et un maintien de la réactivité. Pour mener à bien ce projet, les travaux se focalisent sur l'ajout d'additif au sein de la composition Al/SnO₂ (aluminium/dioxyde d'étain). L'étude des sensibilités mécaniques et électrostatiques est menée conjointement avec celle de la réactivité. Parmi les sollicitations extérieures, l'extrême sensibilité à la décharge électrostatique des nanothermites est aujourd'hui un important frein à leur développement et utilisation. Pour relever le seuil de sensibilité à cette sollicitation, l'objectif est d'élaborer un réseau multidimensionnel conducteur au sein des mélanges nanothermites capable de dissiper rapidement les charges électrostatiques reçues lors de l'« agression » extérieure et donc de se prémunir de tout allumage accidentel. Le choix des additifs pour ce travail s'est porté sur les polymères conducteurs, polyaniline et polypyrrole, reconnus pour leurs propriétés de conduction électrique et facilement synthétisables. Ils se gazéifient lors de leur dégradation ce qui peut être un atout pour constituer des systèmes dans lesquels les gaz générés permettront de chauffer la matière en aval et ainsi faciliter la combustion du mélange (maintien des performances réactives).

Ces additifs sont introduits dans le milieu énergétique selon deux grandes approches :

- Une addition ternaire de l'additif dans la nanothermite, réalisée par un mélange physique entre le métal, l'oxyde et l'additif.
- Une structuration entre l'additif et un composant de la nanothermite (ou les deux) afin de séparer physiquement l'oxyde du métal.

L'ajout des additifs est contrôlé suivant différents paramètres comme (i) la granulométrie et la morphologie de l'additif et (ii) la teneur en additif pour optimiser au mieux les aspects sécuritaires et pyrotechniques.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit de thèse est découpé en cinq chapitres et décrit le cheminement des travaux concernant l'élaboration de nanothermites ternaires par différents ajouts d'additifs afin de proposer des compositions énergétiques nanothermites désensibilisées et réactives.

Le **premier chapitre** présente un état de l'art des travaux abordés au cours de ce projet. L'étude des nanothermites, étant l'objet de ce travail de thèse, est particulièrement détaillée que ce soit au niveau du mécanisme de propagation ou des paramètres influençant les propriétés énergétiques. Un accent est mis sur les sensibilités, notamment vis-à-vis de la décharge électrostatique. Afin de proposer des nanothermites plus sûres pour la manipulation, l'ajout d'additif au sein des nanothermites est proposé. Les différentes études sur la désensibilisation sont rassemblées selon la nature de l'additif.

Le **chapitre deux** se concentre sur les techniques de caractérisation employées durant les travaux de thèse. Les techniques d'analyses morphologiques et structurales mais aussi les méthodes de caractérisation physico-chimiques sont détaillées. L'étude des matériaux énergétiques demande des techniques d'analyses spécifiques au domaine pyrotechnique en raison de leurs propriétés énergétiques. Ainsi, les tests de sensibilités aux sollicitations mécaniques et électrostatiques sont explicités tout comme les tests caractérisant la réactivité en milieu confiné et non confiné.

Le **chapitre trois** est un chapitre mêlant expérimentations et recherches bibliographiques. Il s'agit d'un chapitre d'accompagnement dans lequel la composition de référence, Al/SnO₂, y est développée de manière précise. Les propriétés physico-chimiques des réactifs sont présentées tout comme le protocole d'élaboration des nanothermites Al/SnO₂ ainsi que les résultats en matière de réactivité et sensibilité. Une partie est consacrée à la compréhension des sensibilités de ces compositions pour mieux appréhender le concept de désensibilisation. Afin de proposer un système moins sensible à la décharge électrostatique, deux additifs, des polymères conducteurs intrinsèques, sont sélectionnés et sont décrits dans un rapide état de l'art.

Le **chapitre quatre** porte sur l'ajout d'additif comme troisième composant via une introduction pulvérulente. La polyaniline et le polypyrrole, sont ajoutés dans la composition énergétique Al/SnO₂ selon différentes teneurs massiques. Les compositions énergétiques ternaires sont évaluées à partir des tests de sensibilités et de réactivité pour déterminer l'impact de l'additif polyaniline et polypyrrole sur les performances énergétiques.

Le **chapitre cinq**, dernier chapitre du manuscrit, se focalise sur l'ajout d'additif structuré avec un composant de la nanothermite (ou les deux). Les additifs polymères sont tout d'abord structurés avec l'oxyde d'étain (IV) et sont ensuite mélangés avec l'aluminium pour former de nouvelles formulations de nanothermites. Les propriétés de sensibilités et de réactivités sont déterminées et un parallèle avec les compositions où les polymères sont ajoutés de manière pulvérulente est également réalisé. Puis, une synthèse impliquant la structuration de l'additif avec les deux composants de la nanothermite est étudiée. Cette synthèse s'appuie sur une polymérisation de l'additif et l'élaboration de nanothermite de manière simultanée, dans un même milieu réactionnel. Quelle que soit la structuration de l'additif

(avec un ou les composants de la nanothermite), la teneur massique en polymère est modulée dans la nanothermite afin de proposer diverses compositions désensibilisées et réactives.

En fin de manuscrit une conclusion générale met en valeur les points importants de ce travail de thèse. Des perspectives de recherches sont proposées.

Chapitre 1 :

État de l'art

Des matériaux énergétiques de type nanothermites (caractéristiques, propriétés) à la problématique de désensibilisation

Sommaire du chapitre

Introduction	6
I. Les matériaux énergétiques	7
I.1. Les explosifs	7
I.2. Les propergols.....	8
I.3. Les compositions énergétiques : les thermites	10
II. Les nanothermites	12
II.1. Généralités sur les nanothermites	12
II.2. Mécanismes de propagation	13
II.2.a. Diffusion oxydante basée sur les changements de phases de l'alumine	13
II.2.b. Oxydation par dispersion de l'aluminium fondu.....	15
II.2.c. Propagation de la combustion par convection.....	16
II.3. Paramètres influençant les propriétés des nanothermites.....	17
II.4. Sensibilités des nanothermites.....	24
III. Ajout d'additifs dans les nanothermites ; influence sur les sensibilités et la réactivité	30
III.1. Le défi : Désensibilisation-Réactivité	30
III.2. État de l'art - Ajout d'un additif dans les nanothermites	31
III.2.a. Additifs carbonés	31
III.2.b. Les polymères.....	37
III.2.c. Ajout de métaux et oxydes	42
III.2.d. Autres composés	45
III.2.e. Récapitulatif.....	46
Conclusion	47
Références bibliographiques	48

Introduction

Ce premier chapitre porte sur l'état de l'art des matériaux énergétiques de type nanothermites ainsi que sur les matériaux additifs utilisés pour la désensibilisation de ces compositions énergétiques.

La première partie se focalise sur les différentes classes de matériaux énergétiques : les explosifs, les propergols et les compositions énergétiques.

La seconde partie a pour objet les nanothermites et se découpe en quatre sections. La première section expose les caractéristiques générales des nanothermites. La seconde section porte sur les mécanismes de réaction. La troisième section met en avant les paramètres influençant les propriétés réactives de ces compositions énergétiques. Enfin, la quatrième section expose les propriétés de sensibilités de ces matériaux et la problématique de leur actuelle utilisation restreinte.

La troisième partie est consacrée au concept de désensibilisation de ces matériaux. Elle présente l'état de l'art sur l'introduction d'additifs au sein des nanothermites.

I. Les matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques sont des matériaux qui, sous sollicitation(s), sont capables de libérer leurs énergies potentielles en un temps très court. Ces matériaux peuvent être classés selon trois grandes familles, à savoir : les explosifs, les propergols ainsi que les compositions énergétiques.

I.1. Les explosifs

Les explosifs libèrent une importante quantité d'énergie sous forme de chaleur et de gaz après sollicitation. Ils sont couramment répartis selon deux classes - primaires et secondaires - dont chacune possède des propriétés spécifiques :

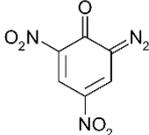
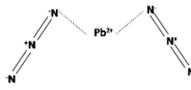
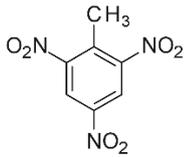
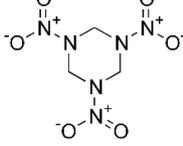
- Les *explosifs primaires* sont très sensibles aux sollicitations extérieures (impact, friction, décharge électrostatique) et n'ont besoin que d'un faible apport d'énergie pour entrer en réaction. Ils sont généralement dits peu « puissants », avec des vitesses de détonation n'excédant pas 6000 m/s (**Tableau 1**) [1-4].
- Les *explosifs secondaires* sont plus difficiles à initier étant peu sensibles aux sollicitations. Ils sont, de ce fait, moins dangereux à la manipulation. Les explosifs secondaires montrent des propriétés réactives plus importantes que les primaires avec, par exemple, des vitesses de combustion pouvant atteindre 9000 m/s (**Tableau 1**) [1-4].

Les explosifs sont caractérisés par leur violente réaction sous sollicitation, provenant de leur mode de réaction : la détonation. Il s'agit de la réaction la plus forte, la plus puissante et la plus rapide qui puisse se produire. C'est la propagation d'une onde de choc dans la matière qui est à l'origine de cette décomposition. Les vitesses de détonation très élevées sont comprises entre le kilomètre et une dizaine de kilomètres par seconde. Le son sourd entendu lors d'une détonation provient du dépassement de la vitesse du son. Lors de ce phénomène très rapide (de l'ordre du 1/10 000^{ème} de seconde), les pressions sont élevées et la présence d'effets brisants et de souffles sont des éléments caractéristiques de ce régime. Les explosifs primaires détonent pratiquement toujours sous l'effet d'une action extérieure (avec certaines conditions de confinement ou d'initiation pour les explosifs primaires déflagrants). Les explosifs secondaires quant à eux ne détonent que sous l'effet d'une onde de choc [5].

Grâce à leurs fortes sensibilités aux stimuli extérieurs, les explosifs primaires sont utilisés comme premier élément des chaînes pyrotechniques au sein de l'initiateur. Ils vont pouvoir transmettre l'onde

de choc pour mettre en détonation l'explosif secondaire contenu dans le relais. Des composés à base de plomb (l'azoture $Pb(N_3)_2$) ou de mercure (le fulminate $Hg(CNO)_2$) peuvent être cités en exemple. Certains explosifs primaires comme le TriAcetone TriPeroxyde (TATP) sont employés lors d'actes terroristes en raison d'une facilité d'initiation [6]. Les explosifs secondaires, présentant des propriétés réactives avantageuses, sont utilisés dans le domaine militaire pour l'armement tels que le TriNitroToluene (TNT) ou le Research Department Explosive (RDX). Les explosifs secondaires sont très souvent des compositions de plusieurs molécules organiques comme la composition B (mélange de RDX, TNT et de cire de paraffine) [3].

Tableau 1 : Caractéristiques de quelques explosifs.

	Explosifs primaires		Explosifs secondaires	
	<i>Diazodinitrophénol ou DDNP ($C_6H_2N_4O_5$)</i>	<i>Azoture de plomb ($Pb(N_3)_2$)</i>	<i>TriNitroToluene ou TNT ($C_7H_5N_3O_6$)</i>	<i>Research Department Explosive ou RDX ($C_3H_6N_6O_6$)</i>
				
Masse moléculaire (M, g/mol) [1]	210,1	291,3	227,1	221,1
Densité (d, g/cm³)	1,63 [3]	4,8 [2]	1,65 (cristaux) [1]	1,82 [1]
Vitesse de détonation (v, m/s)	6900 m/s pour d = de 1,5 g/cm ³ [3]	5300 m/s pour d = 4,6 g/cm ³ [2]	6900 m/s pour d = 1,60 g/cm ³ [1]	8700 m/s pour d = 1,76 g/cm ³ [1]
Chaleur d'explosion (ΔH, J/g) [4]	3646	1610	3720	5297
Volume de gaz (V, l/kg)	847 [2]	231 [2]	825 [1]	903 [1]

1.2. Les propergols

Les propergols constituent la seconde famille de matériaux énergétiques. Contrairement aux explosifs, où au sein d'une même molécule le comburant et le combustible sont disponibles, les propergols sont constitués d'un mélange d'oxydant et de réducteur dont la réaction conduit à une production d'énergie contrôlée.

Le mode de décomposition de ces matériaux énergétiques est la déflagration. Il s'agit d'un mode de réaction associant les phénomènes de convection et de conduction thermiques. Il y a alors une accélération de la vitesse du front de réaction par l'émission de gaz qui se traduit par des vitesses plus élevées, typiquement d'une dizaine de mètres à un kilomètre par seconde. Lors des réactions de déflagration, la pression s'élève rapidement (3000 à 5000 bars) et des sons sont produits (similaires à un claquement ou un coup de feu). Le phénomène est alors assez court, de l'ordre du 1/1000^{ème} de seconde [5]. Lors de la déflagration, les propergols vont générer des gaz à hautes températures induisant une action de propulsion.

Deux types de propergols peuvent être distingués [7] :

- Les premiers, nommés *propergols composites*, évacuent les gaz de combustions par des tuyères dédiées conduisant à la propulsion. C'est pourquoi elles sont particulièrement appréciées dans l'aérospatial pour la propulsion des fusées [8-9].
- Les seconds, appelés *propergols homogènes*, sont utilisés pour la propulsion de roquettes, missiles (propergols SD) ou bien pour les munitions tirées au canon (poudres propulsives) car elles contiennent les gaz de combustion dans un volume clos, ce qui induit la propulsion du projectile. Il existe plusieurs types de poudres propulsives homogènes : des simples bases à base de nitrocellulose, des doubles bases contenant de la nitrocellulose et nitroglycérine et des triples bases regroupant nitrocellulose, nitroglycérine et nitroguanidine [1].

Le **Tableau 2** répertorie quelques exemples de poudres propulsives en double base utilisées dans des munitions couramment utilisées.

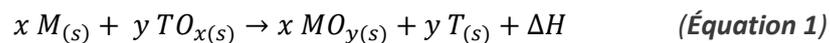
Tableau 2 : Caractéristiques de quelques compositions de poudres propulsives en double base contenue dans trois types de cartouches [10].

Types de cartouches (Diamètre de la balle x longueur de l'étui)	5,56 x 45 mm	7,62 x 51 mm	9 x 19 mm
Applications	Fusils d'assauts	Fusils d'assauts et fusils mitrailleurs	Pistolets semi- automatiques
Taille de grains (µm)	300 - 800		
% massique en nitrocellulose	80,45	82,32	78,36
% massique en nitroglycérine	13,72	11,59	19,91
% additifs et stabilisants*	5,83	6,09	1,73
Densité (d, g/cm³)	1,55	1,57	1,42
Chaleur de combustion (ΔH, J/g)	3949,7	3874,4	4690,3

* Les additifs et stabilisants correspondent aux composés suivants : diphénylamine, dibutylphtalate, sulfate de sodium.

1.3. Les compositions énergétiques : les thermites

La dernière famille est celle des compositions pyrotechniques qui correspondent à des mélanges d'oxydants et de réducteurs. C'est au sein de cette famille que sont regroupées les thermites, préparées par un mélange physique de poudres micrométriques d'un métal réducteur et d'un oxyde ou sel métallique. Après une sollicitation externe, ces compositions sont capables de réagir selon une réaction d'oxydo-réduction fortement exothermique :



Avec M : le métal réducteur, associé à son oxyde MO_y , T : métal de transition, associé à son oxyde TO_x , et ΔH : l'énergie libérée.

Fischer et Grubelich détaillent, dans une étude publiée en 1996 [11], des associations possibles de métal réducteur/oxyde métallique et des combinaisons de composés intermétalliques (métal/métal). L'intérêt pour les composés métal réducteur/oxyde métallique s'explique par leurs avantageuses propriétés comme des températures de réaction entre 2000 et 7000 K, des chaleurs de réaction de l'ordre de 3,5 et 27 kJ/cm³ ou encore des possibles émissions de gaz. Les propriétés réactives des thermites sont fonction de la nature du métal et de l'oxyde sélectionnés.

Concernant les métaux réducteurs, l'aluminium (Al), le bore (B), le magnésium (Mg) ou encore le titane (Ti) peuvent être utilisés [11]. L'intérêt pour ces métaux provient de leurs enthalpies de combustions élevées. Elles sont équivalentes à 43 kJ/cm³ pour le magnésium, 83 kJ/cm³ pour l'aluminium, 89 kJ/cm³ pour le titane ou encore 138 kJ/cm³ dans le cas du bore.

L'aluminium qui présente une enthalpie de combustion correcte (plus avantageuse que le magnésium notamment), est un bon candidat pour le rôle de métal réducteur dans les compositions thermites. Son point de fusion relativement bas (660 °C) est un réel point fort pour la combustion. De plus, l'aluminium présente une microstructure particulière, à savoir une structure cœur-coquille : le cœur composé d'aluminium cristallisé (Al) est protégé par une coquille d'alumine amorphe (Al₂O₃). Cette coquille permet la stabilité de la poudre d'aluminium puisqu'elle évite, par sa présence, toute réaction spontanée de l'aluminium avec l'oxygène de l'air [12]. Le bore possède l'enthalpie de combustion la plus élevée parmi les métaux ce qui est un avantage dans l'utilisation des thermites [13]. Mais l'allumage de ces thermites à base de bore est retardé par la présence d'une couche oxyde (B₂O₃) en sa surface qui se forme en cours de réaction [14]. De plus, son point de fusion est assez haut (2076 °C), de fait, il ne réagit pas complètement et ralentit la combustion. Malgré une attrayante enthalpie de

combustion, le titane ne peut être facilement utilisé comme métal réducteur à cause d'une température de fusion importante (1668 °C) comme c'est le cas du bore.

Ainsi, la large majorité des compositions utilise l'aluminium comme métal réducteur en raison de ses bénéfices au niveau de la combustion et de la manipulation. Cette utilisation récurrente de l'aluminium a entraîné l'appellation « réactions d'aluminothermie ».

En outre, une multitude d'oxydes métalliques peut être utilisée comme oxydant : l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de chrome (Cr₂O₃), l'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) etc... [11]. Les oxydes métalliques présentent une stabilité chimique et thermique importante facilitant la formulation des thermites. Le **Tableau 3** répertorie quelques systèmes thermites à base d'aluminium couramment utilisés. Il apparaît que, selon la nature de l'oxyde dans le mélange thermite, les propriétés thermochimiques comme la température adiabatique de réaction, l'enthalpie de réaction et l'émission de gaz (ou non) varient. Concernant ce dernier point, alors que la composition Al/Bi₂O₃ est quasiment gazéifiable, la composition Al/Cr₂O₃ ne produit aucune phase gazeuse.

Tableau 3 : Caractéristiques de quelques thermites issues de [11].

	Température adiabatique de réaction (°C)	Emission de gaz durant la réaction (g de gaz par g)	Enthalpie de réaction (ΔH, kJ/cm ³)
Al/Bi ₂ O ₃	2980	0,8941	15,2
Al/CuO	2570	0,3431	20,8
Al/Fe ₂ O ₃	2862	0,0784	16,5
Al/MoO ₃	2980	0,2473	17,9
Al/WO ₃	2980	0,1463	15,9
Al/Cr ₂ O ₃	2053	0,0000	10,9

Le mode de réaction des thermites s'apparente à des réactions dites de combustion (**Équation 1**), qui se propage lentement de l'ordre de quelques millimètres à quelques mètres par seconde. Les composants réagissent entre eux par un mécanisme de conduction thermique sans élévation de pression à l'air libre mais avec des émissions de chaleur [5]. C'est cette dernière propriété qui a été mise en avant lors de sa découverte à la fin du XIXe siècle, et utilisée durant de nombreuses années pour la soudure de rails de chemin de fer [15]. Les compositions pyrotechniques peuvent être utilisées pour diverses applications comme par exemple pour les générateurs de gaz des airbags, pour la micropropulsion, pour l'utilisation de torches sous-marines (lors de découpes de métaux), ou encore pour de la pyrotechnie dite de spectacle avec les feux d'artifice.

II. Les nanothermites

II.1. Généralités sur les nanothermites

Ces dernières décennies, l'utilisation de poudres nanométriques s'est largement développée en raison de l'amélioration des propriétés par la plus fine granulométrie (surface spécifique augmentée...). La réduction de la taille des thermites a ainsi permis l'essor des nanothermites. Ces nouvelles compositions, aussi appelées Composites Interstitiels Métastables (CIM ou en anglais : Metastables Intermolecular Composite, MIC) ou Superthermites, sont constituées de composants de tailles inférieures au micron [16-17].

Avec une réduction de la taille des particules, les nanothermites présentent des propriétés réactives bien plus intéressantes que les thermites. Les premières études ont montré que les nanothermites Al/MoO₃ réagissent 1000 fois plus vite que leurs homologues micrométriques [18]. Les vitesses de combustion de ces compositions nanométriques se situent sur une gamme de vitesses comprises entre quelques mètres par secondes, pour les nanothermites les moins réactives [19], à plus de 2500 m/s, pour les valeurs les plus hautes [20]. La cinétique de réaction des nanothermites étant plus rapide que pour les thermites, le régime de décomposition des nanothermites n'est plus une combustion classique mais une déflagration. En plus d'une amélioration de la vitesse de combustion, les nanothermites montrent des temps d'allumage fortement réduits par rapport aux thermites [21]. Au niveau applicatif, comme pour les thermites, les compositions nanométriques peuvent être employées pour des usages de générateurs de gaz (microproplulsion, airbag...). Par leur cinétique plus rapide que les thermites, les nanothermites confirment d'autant plus l'utilisation de ce type de matériaux énergétiques dans les domaines civils ou militaires [17].

Au niveau de la composition des nanothermites, les mêmes composants que les thermites sont utilisés, à savoir l'aluminium comme métal réducteur [12, 22-23] et divers oxydes métalliques déjà évoqués dans la partie précédente (MoO₃ [21, 24-25], CuO [25-27], Bi₂O₃ [27-28], WO₃ [27, 29] ...). Dernièrement, l'utilisation de sels comme les perchlorates (ClO₄⁻), les sulfates (SO₄²⁻) ou les iodates (IO₃⁻) à la place des oxydes métalliques habituels ont montré une augmentation de la réactivité par rapport à des nanothermites plus classiques [26, 30-33].

Actuellement, le développement et l'utilisation des nanothermites sont freinés par leurs importantes sensibilités aux sollicitations extérieures (de type mécanique ou électrostatique), rendant les manipulations et leur transport dangereux [12]. En France, malgré une vigilance accrue, quelques

incidents liés aux compositions pyrotechniques se produisent chaque année rappelant le danger encouru lors du maniement de ces matériaux [34]. Le développement de nouvelles compositions thermites moins sensibles est un des principaux challenges à relever pour rendre plus accessibles ces compositions et, de ce fait, les utiliser dans de plus vastes applications.

II.2. Mécanismes de propagation

Le mécanisme réactionnel de propagation du front de réaction des nanothermites est toujours sujet à débat aujourd'hui. Les paramètres physico-chimiques mis en œuvre (températures et pressions élevées, cinétique de réaction extrêmement rapide, complexité des phases produites...) expliquent les différentes théories proposées.

II.2.a. Diffusion oxydante basée sur les changements de phases de l'alumine

Le mécanisme de diffusion oxydante est décrit pour des systèmes ayant des vitesses de chauffe faibles, inférieures à 10^3 °C/s. Ce modèle, évoqué par Trunov et *al.* [35], est principalement décrit pour des particules unitaires d'aluminium se trouvant dans un environnement de gaz chauds. Le mécanisme s'appuie sur une étude poussée des changements de phases de l'alumine présente à la surface de l'aluminium.

Lors d'un relèvement de la température, cette couche d'oxyde subit différentes transitions de phases entre les polymorphes de l'alumine (α , γ , θ , δ). Ces polymorphes sont considérés comme des étapes intermédiaires visant à obtenir l'alumine cristallisée sous la forme alpha. La transition des phases est un phénomène non réversible. L'oxydation de la poudre d'aluminium peut s'effectuer de façon schématique en quatre étapes. Ces quatre étapes se succèdent sur une plage de température allant de 300 à 1500 °C (573 à 1773 K) comme le montre la **Figure 1** :

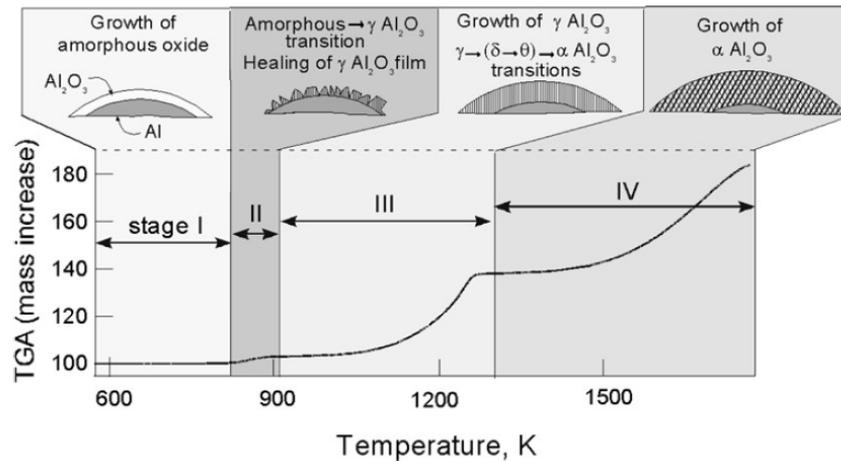


Figure 1 : Les différentes étapes de l'oxydation de l'aluminium d'après une analyse thermogravimétrique. Repris de [35].

- I. Tout d'abord, l'épaisseur de l'oxyde amorphe augmente lentement avec l'augmentation de température de 300 à 550 °C (573 à 823 K).
- II. Puis, l'oxydation s'accélère avant de ralentir doucement jusqu'au point de fusion de l'aluminium (660 °C ou 933 K). On passe de l'alumine amorphe à l'alumine cristallisée γ - Al_2O_3 lorsque l'épaisseur critique de l'alumine amorphe est dépassée (4 nm).
- III. Ensuite, de 660 à 1100 °C (933 à 1373 K), une importante prise en masse a lieu résultant de la formation de la couche d'alumine de manière continue (avec une transition de l'alumine γ vers α).
- IV. La dernière étape (au-delà de 1100 °C ou 1373 K) équivaut au grossissement de la forme alpha de l'oxyde au profit de la phase gamma dont la couche disparaît progressivement.

Pour l'ensemble des étapes, la transition d'une phase à une autre se traduit par une vitesse d'oxydation qui augmente, le temps que la couche d'alumine se forme. Quand elle est suffisamment épaisse, la vitesse ralentit. C'est pourquoi ce mécanisme est traditionnellement associé à des systèmes ayant une faible cinétique de chauffe.

Un paramètre significatif dans ce modèle est la taille de la particule d'aluminium. En effet, la granulométrie a un effet non négligeable sur la température de combustion de la particule et sur la vitesse d'oxydation. Les vitesses les plus importantes sont attribuées aux particules les plus petites, de tailles nanométriques. Avec des tailles réduites, la surface de contact est plus importante ce qui augmente le nombre de sites réactifs disponibles d'où une vitesse plus rapide. À l'inverse, plus les particules sont de grandes tailles, plus le nombre de points de contact entre les particules est réduit. La vitesse d'oxydation est, de ce fait, beaucoup plus faible que pour les particules nanométriques. Un autre paramètre est l'épaisseur de la couche d'alumine qui joue un rôle primordial sur la vitesse de

diffusion entre particules. Lorsque l'épaisseur est importante, le chemin de diffusion entre particules est augmenté, ce qui entraîne un temps d'initiation plus élevé [36]. Il est donc préférable d'avoir une épaisseur réduite si on souhaite obtenir un temps d'initiation faible.

II.2.b. Oxydation par dispersion de l'aluminium fondu

Levitas et *al.* [37-38] ont proposé un mécanisme différent se basant sur l'état fondu des particules du métal réducteur aluminium. Il est souvent abrégé MDM de l'anglais Melt Dispersion Mechanism. Ce mécanisme est dédié aux réactions à hautes vitesses de chauffe ($10^6 - 10^8$ °C/s) et tient compte de la différence des coefficients d'expansion thermique entre l'alumine et l'aluminium. La **Figure 2** schématise ce mécanisme.

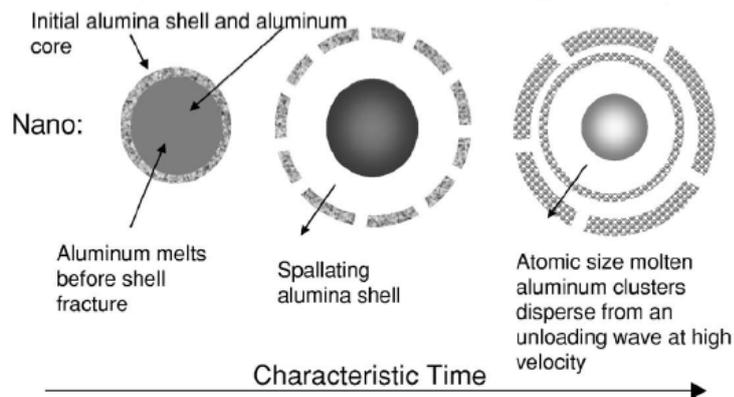


Figure 2 : Mécanisme par dispersion de l'aluminium fondu pour des particules nanométriques. Repris de [37].

Lors de l'élévation de température, l'aluminium présent au cœur de la particule commence à fondre ce qui provoque une augmentation de la pression dans le milieu (1 à 3 GPa) et donc du volume (+ 6 %). Cette surpression dans le cœur de la particule engendre l'éclatement de la coquille et l'explosion de l'aluminium liquide sous forme de petits clusters (**Figure 2, deuxième image**). La détérioration de la couche d'oxyde est une rupture mécanique. Les clusters vont alors réagir avec l'oxyde métallique contenu dans le milieu en les atteignant à des vitesses de 100 à 250 m/s. Selon la dispersion des composants, l'aluminium fondu peut venir toucher la surface et réagir directement ou bien se refléter sur la surface et réagir avec d'autres particules (typique à une réaction en chaîne).

Dans ce mécanisme, ce ne sont ni l'épaisseur de l'alumine ni la taille de la particule qui comptent mais c'est le rapport des deux qui doit être pris en compte. Ce paramètre noté M correspond au rapport du rayon de la particule (R) sur l'épaisseur de la couche d'alumine (δ) :

$$M = \frac{R}{\delta} \quad (\text{Équation 2})$$

L'étude de ce rapport met en évidence une valeur critique (correspondant à la vitesse la plus haute) pour $M = 19$ obtenue à $T_0 = 27$ °C. Lorsque M est inférieur à 19, la vitesse de combustion ne dépend pas de la taille de particule ou de l'épaisseur de la couche. Pour une valeur de M supérieure à 19, la réactivité est améliorée par une diminution de la taille de la particule ou à une augmentation de l'épaisseur de l'alumine. Pour le mécanisme MDM, une forte épaisseur d'alumine est privilégiée pour maintenir au mieux la surpression dans le cœur avant l'éclatement de la particule et l'éjection de petites particules d'aluminium fondu.

Watson et *al.* [24] ont tenté de mettre en évidence ce mécanisme de propagation lors de la réaction de combustion du mélange énergétique Al/MoO₃. Ils ont confronté les données expérimentales aux considérations théoriques énoncées par Levitas et *al.* [37-38]. Que ce soit en milieu fermé ou ouvert, les valeurs expérimentales montrent que le mécanisme par dispersion de l'aluminium fondu semble être le mode le plus approprié pour interpréter le phénomène de propagation.

II.2.c. Propagation de la combustion par convection

Un tout autre mécanisme est proposé par Weismiller et *al.* [25] pour tenter d'expliquer les réactions des nanothermites. Il s'agit d'un mécanisme d'oxydation des systèmes poreux en milieu confiné, rendu possible par la convection de gaz chauds. Il se découpe en plusieurs étapes :

1. Une augmentation locale de la température a lieu après initiation d'un certain volume de thermite.
2. La décomposition de l'oxydant produit des gaz chauds riches en oxygène.
3. À partir de l'émission de ces gaz chauds, un gradient de pression est généré dans le milieu.
4. Ces gaz chauds pénètrent dans la thermite poreuse afin de faire réagir l'aluminium.

L'énergie libérée par cette réaction va permettre de chauffer localement les particules d'oxyde et, de ce fait, faciliter le déplacement du front de combustion dans le reste de la matière. Néanmoins, plusieurs paramètres sont à prendre en considération dans ce mécanisme.

D'une part, la pénétration rapide des gaz chauds est favorisée dans des milieux suffisamment poreux. En effet, pour que le transfert d'énergie puisse s'effectuer d'une zone active (où la réaction a lieu) vers une zone non active, la densité de charges doit être faible pour ne pas créer d'obstacle à la convection [39]. C'est par la porosité de la matière non active que se propage la combustion.

De plus, le confinement de la matière est un facteur important pour le processus de convection afin de ne pas laisser s'échapper les gaz chauds hors du milieu réactionnel. Le mécanisme proposé

s'appuie sur l'échauffement de la matière lors de l'émission des gaz chauds. Or si les gaz s'échappent avant l'échauffement, la propagation du front de combustion ne peut se faire. Un confinement ou un semi-confinement améliore donc grandement le phénomène de convection. Dans ce cas, la formation de gaz génère une surpression qui se propage dans la matière au même titre que le front de combustion. Ainsi, pour une quantité importante de gaz émise par les réactifs de la réaction d'aluminothermie, la surpression sera d'autant plus élevée en milieu confiné. C'est cette surpression qui va favoriser ce mécanisme de convection.

Bockmon et *al.* [40] ont mis en évidence la présence de cette surpression lors de l'analyse de vidéos de combustion du système Al/MoO₃ en milieu confiné (avec un rapport d'équivalence de 1,35), à l'aide de tests en tubes. La matière est projetée lors de la combustion (en sortie de tube) prouvant la génération du gaz par la matière énergétique. Sur ces considérations, les auteurs indiquent que le mode de convection joue un rôle non négligeable lors de la combustion des nanothermites et est probablement prédominant sur les autres mécanismes proposés.

II.3. Paramètres influençant les propriétés des nanothermites

Chacun des mécanismes de propagation de combustion proposés dans la partie précédente met en évidence des aspects différents des nanothermites et/ou de la configuration de combustion. En effet, les propriétés réactives des thermites peuvent être modulées à partir de divers paramètres comme par exemple la stœchiométrie, la granulométrie des constituants, la densité ou le confinement de la formulation énergétique étudiée.

La notion de stœchiométrie

La connaissance de la stœchiométrie d'une réaction d'aluminothermie est primordiale pour se placer dans des conditions optimales pour la réactivité (autant lors de l'allumage de la composition que pour la détermination de la vitesse de combustion).

À partir de l'équation d'oxydo-réduction d'un mélange thermite (**Équation 1**), la quantité de réactifs nécessaire pour respecter la stœchiométrie peut être facilement déterminée. Néanmoins, dans le domaine de la pyrotechnie, et plus spécifiquement pour l'étude de compositions énergétiques thermites, il est coutumier de faire appel à la notion de rapport d'équivalence. Ce rapport

d'équivalence est noté ϕ et tient compte des rapports massiques métal/oxyde expérimental et théorique tels que :

$$\phi = \frac{(Métal/Oxyde)_{massique\ expérimental}}{(Métal/Oxyde)_{massique\ théorique}} \quad (\text{Équation 3})$$

Le rapport $\phi = 1$ correspond à la réaction stœchiométrique. Pour un rapport $\phi > 1$, des mélanges riches en métal seront préparés, à l'inverse d'un $\phi < 1$ pour lequel les mélanges seront riches en oxydant.

Granier et *al.* [41] ont étudié cette variation du rapport d'équivalence pour la thermite Al/MoO₃. Ils ont mis en évidence que la composition du mélange et notamment le rapport d'équivalence influence les propriétés réactives de la thermite. Ils ont relevé de meilleures performances de la thermite (temps d'allumage diminué, vitesse de combustion augmentée) pour un mélange légèrement plus riche en métal ($\phi = 1,2$). À l'équivalence, la présence de la couche d'alumine sur l'aluminium protège le métal, réduisant de ce fait la réactivité du système. Si le mélange présente un large excès en métal ($\phi > 1,2$) le manque d'oxyde dans le milieu peut ralentir la cinétique de réaction.

La nanothermite Al/MoO₃, ainsi que les trois autres (Al/CuO, Al/Bi₂O₃ et Al/WO₃) ont été étudiées par l'équipe de Sanders [27]. Le rapport d'équivalence a été modulé pour trouver les meilleures performances de la thermite en termes de vitesse de combustion et du pic de pression. Les vitesses de combustion ont été déterminées sans aucun confinement : la matière pulvérulente est disposée en ligne et est mise en combustion à l'aide d'un allumeur piézo-électrique [42]. Une meilleure réactivité est remarquée pour les compositions légèrement plus riches en aluminium, comme ce fut déjà le cas précédemment. La **Figure 3** montre que cet excès de métal varie selon la composition thermite : 1,1 pour Al/CuO, 1,3 pour Al/Bi₂O₃, 1,4 pour Al/MoO₃, et 1,8 pour Al/WO₃. Si la plupart des formulations thermites présentent de meilleures cinétiques de réaction pour des légers excès d'aluminium, il est possible de trouver des systèmes avec de plus forts surplus de métal comme c'est le cas ici pour Al/WO₃ (avec $\phi = 1,8$). L'hypothèse avancée par les auteurs est l'absorption d'eau à la surface de l'oxyde de tungstène (VI) qui retarde la réactivité pour un rapport d'équivalence proche de la stœchiométrie. Ils soulignent que la tendance des vitesses de combustion est similaire à celle des pics de pression en fonction du rapport d'équivalence (quelle que soit la nature de la nanothermite). L'émission de gaz et les performances réactives de la nanothermite sont donc deux notions liées entre elles comme l'avait suggéré Weismiller dans son mécanisme de convection [25]. Cependant, les données expérimentales présentées ici montrent que la réactivité est atteinte pour un rapport stœchiométrique situé au-delà de l'équivalence, soit en léger excès d'aluminium. Par conséquent, il semble que le mécanisme d'oxydation par dispersion de l'aluminium fondu [37-38] contribue également à la propagation de la

combustion. Il est donc opportun de choisir un rapport d'équivalence se situant entre 1 et 2 (excès de métal).

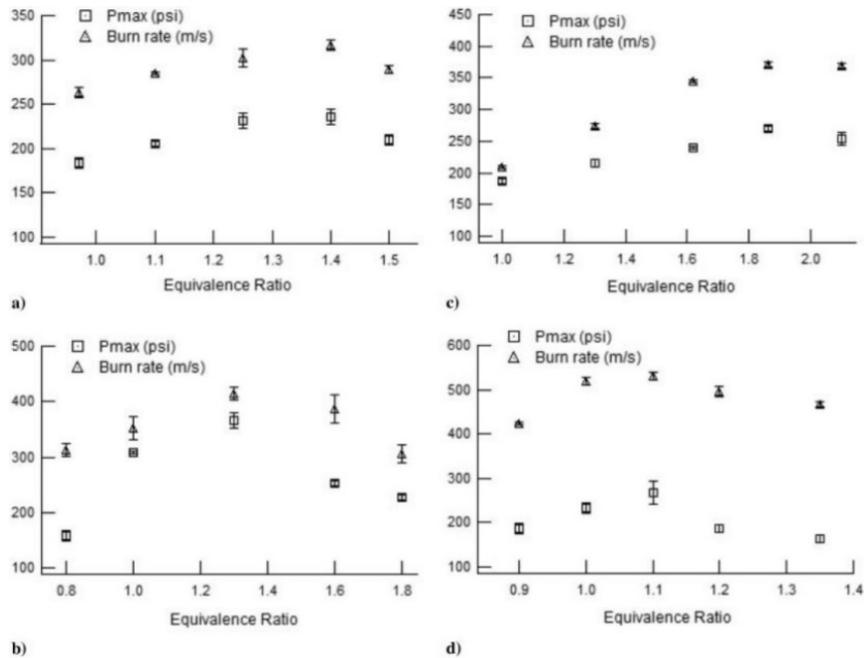


Figure 3 : Les performances (pression maximale et vitesse de combustion) des thermites en fonction du rapport d'équivalence. a) Al/MoO₃, b) Al/Bi₂O₃, c) Al/WO₃ et d) Al/CuO. Repris de [27].

La granulométrie des constituants de la thermite

La granulométrie des constituants est un élément clé dans la réactivité d'une thermite. En effet, les thermites de granulométrie micrométrique montrent des temps d'allumage plus longs comparés à des systèmes ayant des constituants de tailles nanométriques [18]. En diminuant la taille des particules, la surface spécifique est augmentée et le nombre de points de contact métal/oxyde potentiels est donc plus important. Avec une distance métal/oxyde réduite, la réaction d'aluminothermie est favorisée conduisant à un temps d'allumage plus court.

L'étude de Granier et al. [41] montre que la granulométrie impacte les performances de la thermite Al/MoO₃ ($\phi = 1,8$). Si l'oxyde garde une même granulométrie pour toute l'étude (feuillet de 1 μm de long et 100 nm d'épaisseur), la taille de particules de l'aluminium sphérique varie entre 10 nm et 20 μm . Une diminution de la taille des particules de la poudre métallique (Al) de l'échelle micrométrique à nanométrique conduit à une réduction considérable du temps d'allumage : en dessous du micron les temps d'allumages sont compris entre 10 et 25 ms alors qu'au-delà de cette valeur, l'allumage est plus difficile, estimé entre 1300 et 6000 ms. Les auteurs expliquent cette différence par les propriétés physiques de l'aluminium de granulométrie nanométrique : plus les particules ont un diamètre faible,

plus la température de fusion de l'aluminium décroît. Lors de l'allumage, la température n'a pas besoin d'être aussi élevée pour une réaction mettant en jeu des composants de taille nanométrique par rapport à ceux ayant une taille micrométrique. Le temps d'allumage est, ainsi, fortement réduit pour les nanothermites.

Weismiller et *al.* [25] ont déterminé l'influence de la granulométrie de chacun des composants sur les propriétés réactives du mélange énergétique Al/CuO ($\phi = 1,1$). Deux types d'aluminium sphériques notés nm-Al et μm -Al sont testés avec une taille moyenne respectivement de 38 nm et 2 μm . De même, l'oxyde de cuivre (II) sous forme sphérique est décliné en taille nanométrique (nm-CuO, taille moyenne de 33 nm) et micrométrique (μm -CuO, taille moyenne de 2,9 μm). La détermination des vitesses de combustion, réalisées en milieu confiné, a montré l'influence de la taille de l'oxyde sur la cinétique de la réaction d'aluminothermie. Selon la **Figure 4**, pour un même aluminium nanométrique, la vitesse de combustion est multipliée par 5 avec une granulométrie nanométrique de l'oxyde, passant de 200 m/s pour nm-Al/ μm -CuO à 980 m/s pour nm-Al/nm-CuO. Deux paramètres sont avancés par les auteurs pour expliquer ce résultat :

- L'homogénéité du mélange énergétique. Elle est obtenue pour des tailles et des morphologies similaires des réactifs. Ainsi, il y a une augmentation du nombre de contacts possibles entre l'oxyde et le métal.
- Une décomposition/vaporisation plus aisée des particules d'oxyde ayant une taille nanométrique. Selon le mécanisme d'oxydation de Weismiller et *al.* [25], la décomposition de l'oxydant permet la convection des gaz chauds dans le milieu. Avec des particules d'oxyde plus petites, le mécanisme s'effectuera plus rapidement.

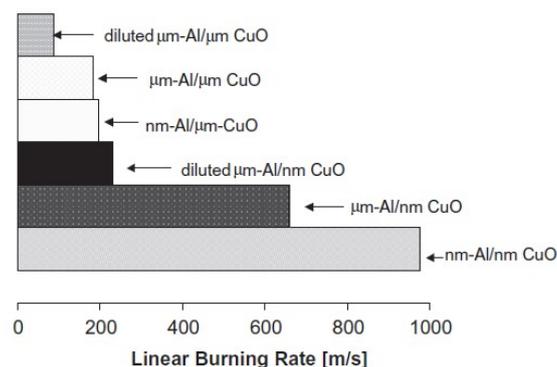


Figure 4 : Comparaison des vitesses de combustion de la thermitte Al/CuO en fonction de la granulométrie des composants. Repris de [25].

La densité de la composition énergétique

Les principales études sur ce sujet ont été menées par l'équipe de Pantoya [21, 43]. Ils ont étudié en détail l'impact de la densité sur la vitesse de combustion des thermites Al/MoO₃ ($\phi = 1,1$) où la granulométrie de l'aluminium est soit nanométrique (80 nm) soit micrométrique (3 à 4 μm). À noter que la morphologie de type plaquette de l'oxyde de molybdène (VI) reste identique quel que soit l'aluminium sélectionné. Les plaquettes MoO₃ sont définies par une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm et une longueur de 0,5 à 1 μm . Avec l'aluminium micrométrique, la vitesse de combustion augmente en fonction de l'élévation de la densité de la matière énergétique, au contraire d'un aluminium nanométrique pour qui une augmentation de la densité fait considérablement chuter la vitesse de combustion (**Figure 5 a**). La raison de ces tendances contraires proviendrait des phénomènes de diffusion de la chaleur différents selon les systèmes étudiés :

- Pour le système constitué de particules micrométriques, la couche d'alumine à la surface de l'aluminium est fortement déformée et détériorée lors de la compaction, induisant de nouveaux chemins de diffusion dans le milieu. La surface de contact entre l'oxyde et l'aluminium est donc plus élevée. Avec le mécanisme de conduction, le transfert de chaleur est plus rapide d'où des vitesses plus importantes à haute densité.
- Concernant le système composé de particules nanométriques, le mécanisme de dispersion de métal fondu (MDM) est énoncé à faible densité. Grâce à la porosité dans le milieu, les transferts thermiques liés à la convection se font très rapidement expliquant les hautes vitesses de combustion. S'il y a compaction, le mécanisme MDM ne peut se faire, la couche d'alumine étant fragilisée sous contrainte avant la fusion du cœur d'aluminium. La réaction n'est possible que par la diffusion de l'oxygène (les vitesses sont donc bien plus faibles).

En pyrotechnie, lors des manipulations, il est fréquent de se rapporter à la densité théorique maximale (DTM ou souvent abrégée TMD de l'anglais Theoretical Maximum Density) selon l'équation suivante :

$$TMD = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (\text{Équation 4})$$

Avec : i les espèces chimiques intervenants dans le mélange, m et ρ leur masse (g) et densité (g/cm^3) des espèces considérées.

Cette grandeur permet de tenir compte de la compression et de la porosité du matériau. Pantoya et al. [43] ont montré l'influence de la granulométrie sur la TMD à adopter pour obtenir de bonnes propriétés réactives (**Figure 5 b**). Lorsque la composition énergétique est de taille micrométrique, une TMD supérieure à 60 % est préférable pour permettre la diffusion thermique dans le milieu et obtenir

des vitesses de combustion acceptables. À l'inverse, l'utilisation de constituants de taille nanométrique met en avant des vitesses de combustion faibles pour des valeurs de TMD tout aussi élevées. Les transferts thermiques ne peuvent s'effectuer rapidement en raison de la haute densité du milieu (les nanoparticules compactées deviennent des obstacles à la propagation). Pour les nanothermites, il est donc plus avantageux de se situer dans un milieu comprenant un fort taux de porosité (TMD < 20 %) pour atteindre des vitesses de combustion élevées.

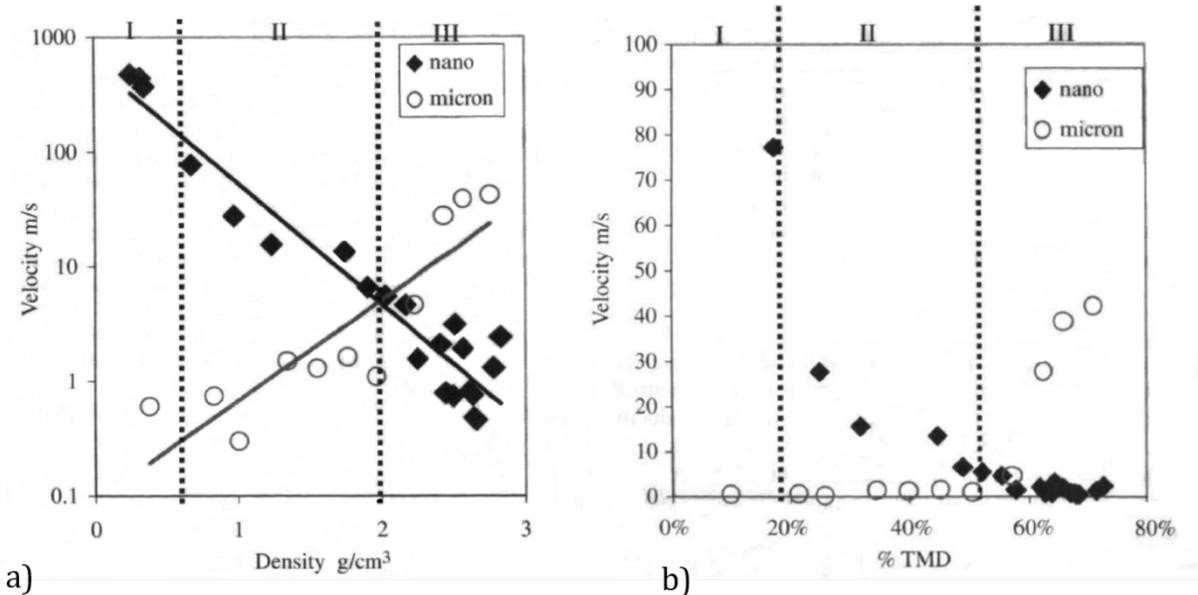


Figure 5 : Vitesses de combustion des thermites Al/MoO₃ ($\phi = 1,2$) en fonction de : a) la densité du mélange et b) de la TMD du mélange. Repris de [43].

Le confinement de la matière énergétique

Le confinement de la matière énergétique dans un volume restreint influence les valeurs de vitesses de combustion. À titre d'exemple, Sanders et *al.* [27] ont étudié la vitesse de combustion de quatre compositions de nanothermites (Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ et Al/WO₃) selon deux configurations : en milieu confiné (ou fermé) par la réalisation de tests en tubes et en milieu non-confiné (ou ouvert) avec un dépôt de matière pulvérulente dans un canal régulier ouvert. Le **Tableau 4** montre qu'une augmentation de la vitesse de combustion est enregistrée avec le confinement de la matière, et ce, quelle que soit la nanothermite étudiée. Le gain peut varier de 150 % pour le système Al/Bi₂O₃ ($\phi = 1,3$) à 300 % pour le système Al/MoO₃ ($\phi = 1,4$). Les auteurs avancent l'hypothèse que la propagation de la chaleur s'effectue de manière plus rapide dans le milieu dit confiné. En effet, les gaz issus de la réaction d'aluminothermie (c'est le cas pour toutes les compositions présentées ici) restent dans le milieu énergétique et permettent d'amplifier le mode de convection des gaz chauds d'où une cinétique

rapide [24]. Lorsqu'on se situe dans un milieu ouvert la chaleur peut se dissiper dans l'air ambiant sans « préchauffer » la matière non active.

Tableau 4 : Vitesses de combustion en milieu non-confiné et confiné (avec une TMD < 20 %) pour les nanothermites Al/MoO₃, Bi₂O₃, Al/WO₃ et Al/CuO [27]. L'épaisseur est notée « e » et « l » correspond à la longueur.

	Rapport d'équivalence (ϕ)	Morphologie et taille des constituants	Vitesse de combustion (m/s) Milieu non-confiné	Vitesse de combustion (m/s) Milieu confiné
Al/MoO ₃	1,4	Al : sphères, d = 80 nm MoO ₃ : feuillets, e = 30 nm, l = 200 nm	320	950
Al/Bi ₂ O ₃	1,3	Al : sphères, d = 80 nm Bi ₂ O ₃ : fils, l = 25 μ m	425	646
Al/WO ₃	1,8	Al : sphères, d = 80 nm WO ₃ : plaquettes, e = 20 nm, l = 100 nm	365	925
Al/CuO	1,1	Al : sphères, d = 80 nm CuO : fils, l = 100 nm	525	802

Conclusion sur les facteurs influençant les propriétés

La modulation des propriétés réactives des nanothermites peut se faire à partir de plusieurs paramètres :

- *Le choix du système métal/oxyde* : Les compositions thermites peuvent être modulées selon un vaste choix d'oxyde métallique et de métal réducteur. Si l'aluminium est usuellement choisi pour diverses raisons pratiques (faible point de fusion, enthalpie de combustion élevée, bon marché, stabilité à l'air ambiant), l'oxyde métallique est plutôt sélectionné selon l'application finale de la thermite. L'émission de gaz, la température adiabatique de flamme et la chaleur de réaction dépendent du système thermite choisi (**Tableau 3**).
- *Le rapport d'équivalence* : Ce rapport tient compte des quantités de métal et d'oxyde dans la composition énergétique (**Équation 3**). Il impacte directement la réaction d'aluminothermie par des sur- ou sous dosages d'un des réactifs. Un léger excès de métal montre, par exemple, de plus fortes vitesses de combustion qu'à l'équivalence (stœchiométrie).
- *La granulométrie* : Si, historiquement, les thermites sont des compositions de taille micrométrique, ce sont bien les nanothermites, de taille nanométrique, qui sont actuellement à l'étude. La réduction de la taille des constituants induit une augmentation des points de contact

entre l'oxyde et le métal. C'est un des éléments clés dans l'amélioration des propriétés réactives (diminution du temps d'allumage, amélioration de la cinétique de réaction...).

- *La densité* : La densité de la matière énergétique est importante lors de la détermination des propriétés réactives comme la vitesse de combustion. Les transferts thermiques sont facilités en milieu poreux pour les nanothermites. Le mécanisme de convection s'effectue rapidement à faible densité c'est pourquoi il est préférable de conditionner la matière sous forme de poudre libre, pulvérulente pour maximiser les performances de la nanothermite.
- *Le confinement* : La combustion des compositions énergétiques peut se réaliser en milieu confiné ou non confiné. Le confinement de la matière énergétique évite une quelconque dissipation de gaz chauds dans l'air ambiant. Cette chaleur émise peut jouer un rôle pour le reste du milieu réactionnel en aidant à la propagation du front de combustion par préchauffage de la matière qui n'a pas encore réagit. Par conséquent, les vitesses de combustion sont habituellement déterminées en milieu confiné (tests en tubes).

II.4. Sensibilités des nanothermites

Généralités

Par définition, les matériaux énergétiques sont capables de libérer une forte quantité d'énergie en un temps très court. Il suffit d'une sollicitation extérieure pour permettre à la réaction pyrotechnique d'avoir lieu. La manipulation de tels matériaux peut constituer un véritable danger pour les opérateurs, où le moindre stimulus peut engendrer des conséquences parfois graves [34]. La caractérisation des matériaux énergétiques selon leurs sensibilités aux sollicitations extérieures est un point essentiel pour mieux connaître les risques encourus lorsqu'ils sont élaborés, caractérisés, manipulés, ou encore transportés.

La sensibilité d'un matériau énergétique est sa tendance naturelle à se décomposer lorsqu'il est sollicité de manière volontaire ou non [44]. Il s'agit d'un degré de réponse à une sollicitation c'est à dire que le matériau sera dit sensible s'il répond rapidement à de faibles sollicitations et, au contraire, peu sensible s'il requiert un stimulus important pour réagir. Les sollicitations peuvent être de natures différentes comme, par exemple, thermique, mécanique ou électrique. Lors de la manipulation de ces matériaux plusieurs sollicitations peuvent entrer en jeu simultanément, il est donc primordial de connaître l'ensemble des sensibilités en amont. À noter que, pour un même matériau, la sensibilité

peut varier selon la nature de la sollicitation : à titre d'exemple, le TNT (explosif secondaire) est insensible pour un test mécanique au frottement mais peut réagir aisément à l'impact [1].

Des seuils de sensibilités ont été définis pour chaque sollicitation à partir de réglementations internationales [45-48]. Ces dernières permettent à la fois de classer les matériaux énergétiques selon leur sensibilités faces aux différents tests mais également d'autoriser, ou non, leur transport sur voies publiques.

D'une part, les sollicitations mécaniques telles que l'impact ou la friction peuvent déclencher les réactions pyrotechniques. La sollicitation à l'impact a lieu lors de la chute d'un poids de masse connue d'une certaine hauteur sur la matière énergétique. Lors de l'impact, un transfert d'énergie mécanique en énergie thermique se produit, ce qui induit la décomposition de la matière énergétique [49]. Concernant la sollicitation à la friction, elle se produit lorsque deux surfaces sont frottées l'une avec l'autre. L'énergie mécanique est convertie en énergie thermique à l'interface des deux surfaces, où se situe la matière énergétique, permettant ou non le déclenchement de la réaction pyrotechnique [50]. Les sensibilités des produits énergétiques à ces deux contraintes mécaniques sont évaluées à partir des tests expérimentaux reconnus et plus largement détaillés dans le Chapitre 2. Selon les valeurs de sensibilités, le matériau testé peut être classé comme plus ou moins sensible comme le propose le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Classes de sensibilités à l'impact et à la friction. Repris de [51].

Type de sollicitation mécanique	Valeurs de sensibilités	Classe de sensibilité
Impact	> 40 J	Insensible
	35 – 40 J	Modérément sensible
	4 – 35 J	Sensible
	< 4 J	Très sensible
Friction	> 360 N	Insensible
	80 – 360 N	Modérément sensible
	10 – 80 N	Sensible
	< 10 N	Très sensible

Ce tableau permet de connaître rapidement la sensibilité du matériau testé et de prendre des mesures complémentaires à la manipulation en cas de sensibilité avérée. De manière plus précise, des valeurs de références ont été définies par les Nations Unies pour réglementer le transport dans des conditions jugées les plus sûres possibles, à savoir : 2 J pour la sensibilité à l'impact [45] et 80 N pour la sensibilité

à la friction [46]. Ces valeurs seuils sont étendues à toutes manipulations pour éviter tout départ accidentel.

D'autre part, une sollicitation de type électrostatique peut également déclencher la réaction pyrotechnique. Une telle sollicitation peut se produire après une accumulation excessive de charges électrostatiques par des objets ou par l'opérateur lui-même. La décharge incontrôlée et involontaire de ces charges sur l'échantillon énergétique peut dès lors déclencher la réaction. La décharge électrostatique repose sur le principe du transfert de l'énergie électrique (génération d'une étincelle) en énergie thermique (effet Joule) entre les particules [52-53]. Contrairement aux sollicitations mécaniques détaillées auparavant, il est plus difficile de se représenter physiquement une décharge électrostatique lors de la manipulation des matériaux énergétiques. Le danger de cette sollicitation est donc plus complexe à identifier lors des opérations pyrotechniques : par exemple, il est possible que le corps humain emmagasine une énergie suffisante et la génère inopinément pour déclencher la réaction, sans s'en apercevoir. Ainsi, de nombreux incidents liés à la décharge électrostatique sont répertoriés depuis des années [54].

Pour la sécurité de l'utilisateur, c'est la décharge liée au corps humain qui est prise comme valeur seuil de sensibilité. Plusieurs valeurs différentes ont été rapportées dans la littérature. Greason a été un pionnier dans la détermination de la décharge électrostatique liée au corps humain [55]. Le but de son étude était de simuler la manipulation d'un objet électronique par un utilisateur dans un environnement électrostatiquement chargé par une autre personne (les deux personnes sont reliées à la masse). Après 36 essais en modifiant les conditions expérimentales (éloignement/orientation de l'objet vis-à-vis de l'opérateur), l'énergie dissipée est déterminée entre 7,5 et 8,33 mJ. La plupart des auteurs ayant étudié la décharge électrostatique générée par le corps humain ont mis en avant des valeurs proches de celles de Greason, se situant entre 7 et 22 mJ [56-58] comme le montre le **Tableau 6**. Néanmoins, des valeurs plus élevées ont été relevées, pouvant atteindre jusqu'à 156 mJ [59-60]. La diversité de ces valeurs s'explique par une variation du choix de la valeur du potentiel et/ou de la capacité sélectionnées lors de la détermination de l'énergie.

Tableau 6 : Valeurs d'énergie pouvant être déchargée par le corps humain d'après la littérature.

Energie (mJ)	Données issues de
7,2	[56]
7,5	[55]
8,33	
11	[57]
20	[58]
22	[56]
40	[59]
156	[60]

Récemment, en 2019, l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a fixé la valeur de l'étincelle libérée par le corps humain à 11 mJ [57]. Cette valeur soutient que la décharge liée au corps humain semble se produire pour des valeurs d'énergies comprises entre 7 et 20 mJ. Tout bien considéré, la valeur de référence peut être prise à 7,2 mJ au minimum voire au-delà de 20 mJ pour plus de sécurité.

Le cas spécifique des nanothermites

Si l'utilisation de constituants de taille nanométrique permet un allumage plus aisé de la réaction thermite, associé à des vitesses de combustions plus élevées, les nanothermites présentent de plus fortes sensibilités aux sollicitations extérieures comparé à leur homologues thermites [29, 61]. La réaction d'aluminothermie peut être déclenchée autant par des stimuli mécaniques (impact/friction) qu'électrostatiques.

La détermination des seuils de sensibilités mécaniques des nanothermites a fait l'objet de nombreuses études [60, 62-63].

De manière générale, les thermites et les nanothermites sont peu sensibles aux sollicitations à l'*impact*. À titre d'exemple, Gibot et *al.* [29] ont montré que pour les compositions à base d'aluminium nanométrique et d'oxyde de tungstène (VI) micro- et nanométrique, les sensibilités à l'impact se situent au-delà des valeurs seuils de 2 J : à savoir > à 49,6 J et égal à 17,7 J respectivement. Le **Tableau 7** rassemble quelques données de sensibilités de différentes compositions. Il apparaît que d'autres compositions à base d'oxyde de bismuth (Al/Bi₂O₃ [28]), de manganèse (Al/MnO₂ [60]) ou de cuivre (Al/CuO [64]) affichent des seuils de sensibilités supérieurs également à la norme définie précédemment. Les nanothermites sont donc peu sensibles à l'impact. Comet et *al.* [12] expliquent cela par la faible densité de la composition lors du test, réalisé sur poudre libre. Ces compositions vont

« amortir » l'impact et absorber une partie de l'énergie mécanique, repoussant ainsi le seuil de sensibilité à cette sollicitation.

Les nanothermites peuvent être facilement activées par la *friction* comme le montre le **Tableau 7**. En comparant la valeur de sensibilité de la nanothermite Al/WO₃ avec la même composition de taille micrométrique, l'équipe de Gibot et *al.* [29] montre que la sensibilité à la friction est étroitement liée aux tailles de particules. Pour la nanothermite, la valeur de sensibilité est déterminée inférieure à 5 N alors que pour la thermite à base d'oxyde micrométrique la sensibilité est supérieure à 360 N. L'hypothèse avancée est qu'une meilleure homogénéisation des mélanges, à partir de poudres de même granulométrie, améliore les chemins de diffusion thermique au sein de la matière énergétique. De plus, ils émettent l'éventualité d'un rôle non négligeable de l'alumine dans la réaction d'aluminothermie sous la sollicitation à la friction. Cette coquille d'alumine peut venir « gratter » la surface de l'oxyde lors du phénomène de friction et conduire à la réaction de décomposition [12].

Tableau 7 : Valeurs de sensibilités à l'impact et à la friction de quelques nanothermites.

	Rapport d'équivalence (ϕ)	Impact (J)	Friction (N)	Données issues de
Valeur seuil (référence)	-	2	80	[45-46]
Al/WO ₃	1,4	17,7	< 5	[29]
Al/Bi ₂ O ₃	2,6	> 49,6	< 5	[28]
Al/MnO ₂	1,2	31,9	< 5	[60]
Al/CuO	1,4	> 49,6	9	[64]

Par ailleurs, les compositions énergétiques (nm/ μ m) présentent d'importantes sensibilités aux sollicitations électrostatiques. La sensibilité à la *décharge électrostatique* semble être influencée par la taille des particules [65]. L'équipe de Weir et *al.* [66] a montré une augmentation de la sensibilité à la décharge électrostatique de la nanothermite Al/MoO₃ avec la diminution de la taille des particules passant de 4 à 0,25 mJ pour respectivement un aluminium de granulométrie micrométrique (2 μ m) à nanométrique (50 nm). Les nanothermites, quelle que soit la composition, sont particulièrement sensibles à cette sollicitation électrostatique avec des seuils de sensibilités inférieurs (ou égaux) au millijoule (**Figure 6**). En effet, la diminution de la taille des particules donne lieu à des zones ayant un rapport surface/volume conséquent. Lors du test à l'étincelle, les charges se déposent à la surface et vont s'accumuler de manière importante. Lorsque les particules présentent de faibles tailles, l'accumulation sera d'autant plus forte ce qui conduit, par effet Joule, à un échauffement thermique

rapide et localisé. Ainsi, les compositions nanométriques font état d'une sensibilité à la décharge électrostatique accrue [66-68].

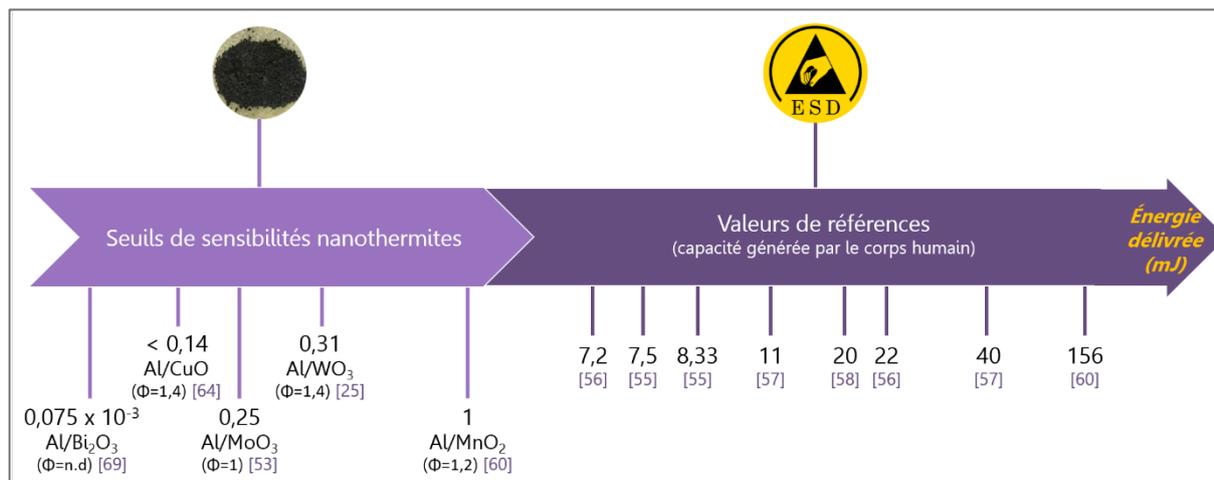


Figure 6 : Valeurs de sensibilités de quelques compositions de nanothermites et des références (liées à la décharge du corps humain, issu du **tableau 6**). La notation « n.d » signifie « non déterminé ».

Les faibles seuils de sensibilité à la décharge électrostatique des nanothermites, comme illustré en **Figure 6**, se situent bien en dessous des valeurs de références énoncées précédemment dans le **Tableau 6**. Tout opérateur manipulant ces produits énergétiques est donc susceptible de déclencher la réaction d'aluminothermie sans prise de précautions au préalable. Ces très faibles seuils de sensibilités à la décharge électrostatique sont de réels inconvénients dans le développement des nanothermites.

En résumé, les nanothermites montrent donc d'importantes sensibilités lors de sollicitations extérieures, notamment vis-à-vis de la friction et plus particulièrement de la décharge électrostatique. Ces propriétés sont de véritables freins au développement applicatif des nanothermites. Avec un transport ou une manipulation pouvant représenter un risque, les nanothermites peinent à se développer. Ceci est d'autant plus regrettable que les propriétés énergétiques des nanothermites (vitesse de combustion, émission de gaz...) sont modulables à souhait et pourraient intervenir dans le remplacement de matériaux énergétiques prohibés par la réglementation REACH (de l'anglais Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals) [70]. Il est donc nécessaire de rendre ces compositions énergétiques moins sensibles aux diverses sollicitations précitées afin de les rendre manipulables, transportables et ainsi leur permettre de développer tout leur potentiel.

III. Ajout d'additifs dans les nanothermites ; influence sur les sensibilités et la réactivité

III.1. Le défi : Désensibilisation-Réactivité

Habituellement, l'élaboration d'une composition énergétique telle qu'une nanothermite tient compte d'une optimisation des performances en réactivité. Or, au vu des données de la littérature décrites précédemment, il semble que l'aspect de sensibilités aux sollicitations mécaniques et électriques doit également être pris en compte pour le développement des nouvelles compositions nanothermites.

Les premières recherches visant à réduire la sensibilité de matériaux énergétiques remontent aux travaux d'Alfred Nobel sur la nitroglycérine. Il utilisa un additif poreux (une matrice poreuse à base de silice) pour imprégner la nitroglycérine et la stabiliser. Cette baisse de la sensibilité a entraîné une diminution du nombre d'accidents dans les mines de l'époque, montrant l'intérêt de désensibiliser le produit énergétique [71]. Depuis ces travaux, de nombreuses études sur la désensibilisation de matière énergétique (explosifs et compositions énergétiques) ont vu le jour avec l'ajout d'additifs de natures variées. La nature chimique mais aussi les morphologies de ces additifs sont autant de possibilités pour la désensibilisation.

Néanmoins, l'ajout d'additif dans les matériaux énergétiques influence leurs propriétés réactives. En effet, l'introduction d'un composé perturbe la réaction pyrotechnique classique avec, par exemple, des transferts d'énergie plus longs, ou des enthalpies de réaction plus faibles. Selon sa nature, l'additif peut avoir un impact différent sur la réactivité du matériau énergétique. Par exemple, l'emploi d'un additif au caractère inerte (non pyrotechnique) implique qu'il ne participe pas à la réaction pyrotechnique, entraînant des retards à l'allumage, des combustions incomplètes ou éteintes (si l'additif absorbe toute l'énergie pour sa propre dégradation) [60]. Au contraire, l'ajout d'un additif ayant des atouts pour la réactivité (par exemple une forte émission de gaz) peut aussi être employé pour moduler (voire améliorer) les propriétés réactives [24]. Par l'introduction d'un additif dans un mélange énergétique, il est tout à fait envisageable de pouvoir adapter la réaction pyrotechnique en fonction de l'application désirée.

Le défi majeur est donc de choisir un additif pouvant rendre moins sensibles les nanothermites aux sollicitations extérieures tout en conservant au mieux les propriétés réactives. Le compromis entre désensibilisation et préservation de réactivité est un véritable challenge pour le développement des nanothermites.

III.2. État de l'art - Ajout d'un additif dans les nanothermites

D'après la littérature, de nombreux additifs ont déjà été ajoutés dans les nanothermites. Dans un souci de clarté, les additifs présentés dans cet état de l'art sont répertoriés selon leur nature chimique : carbone, polymère, métal et oxyde. Pour chaque famille un tableau récapitulatif des propriétés de sensibilités et de combustion est disponible en fin de paragraphe.

III.2.a. Additifs carbonés

Le carbone est un élément apprécié pour ses propriétés mécaniques, électriques, chimiques et thermiques remarquables. Il est peu coûteux, non toxique et peut se trouver sous différentes morphologies [72]. C'est pourquoi, d'après la littérature, il s'agit de l'additif le plus ajouté dans les compositions de nanothermites et ceci malgré le fait qu'il ne présente aucune caractéristique énergétique.

Les premiers auteurs à s'être intéressés à la désensibilisation de thermites par l'ajout d'un composé carboné sont Siegert et *al.* [60, 73]. Pour ce faire, ils ont opté pour une organisation particulière de la thermite en faisant cristalliser l'oxyde de manganèse (MnO_2) à l'intérieur de *nanofibres de carbone (CNF)* (**Figure 7**). Une fois le composite oxyde-carbone obtenu, la thermite est finalisée par le mélange avec l'aluminium ($\phi = 1,2$).

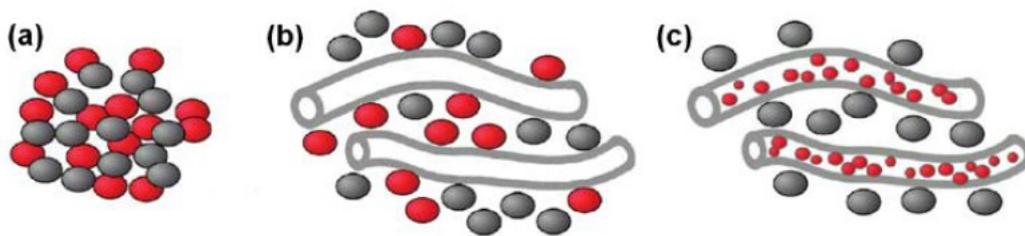


Figure 7 : Représentation schématique des différentes thermites examinées par l'équipe de Siegert : l'aluminium (sphères grises), l'oxyde de manganèse (sphères rouges) et les nanofibres de carbone. a) La thermite binaire, b) La thermite ternaire avec les fibres de carbone, c) La thermite ternaire avec les fibres de carbone contenant l'oxyde cristallisé à l'intérieur. Repris de [60].

Rapidement, ils mettent en évidence une sensibilité plus faible à la friction pour les systèmes comportant l'additif carboné (> 360 N pour 37 % en masse de carbone, comparé à < 5 N pour la thermite binaire de référence). La présence de fibres carbonées dans le mélange énergétique permet de séparer l'oxyde de l'aluminium. La réaction d'aluminothermie se fait plus difficilement après sollicitation à la friction, d'où un seuil de sensibilité plus élevé. Si aucune atténuation de sensibilité n'est observée pour l'impact, concernant la sensibilité à la décharge électrostatique, il est également

possible de relever ce seuil. Sans carbone le seuil à la DES est de 1 mJ alors qu'avec la présence de composé carboné (37 % en masse) le seuil est relevé à 35 mJ pour les nanofibres remplies d'oxyde. La valeur seuil peut même atteindre 1800 mJ si les nanofibres de carbone (sans oxyde) sont ajoutées de manière pulvérulente dans la nanothermite (toujours pour un taux de 37 % en masse). Les fibres conductrices de carbone permettent à la décharge électrique de « contourner » le mélange métal/oxyde et ainsi d'éviter une accumulation de charges à la surface pouvant conduire à un échauffement thermique, à l'origine de la réaction d'aluminothermie. Comme les charges ne peuvent pas s'accumuler à la surface des particules, un relèvement de seuil est bien observé [74]. Si la désensibilisation par l'ajout de nanofibres semble réalisable, une forte diminution de la réactivité a été mise en évidence lors de l'allumage de comprimés de thermites par laser CO₂. D'une part, un temps d'allumage à 11 ms est obtenu pour des compositions contenant du carbone (37 % en masse) alors que la composition thermite binaire montre des temps bien plus faibles (3,7 ms). D'autre part, la combustion en milieu ouvert de ces thermites indique une vitesse de combustion nettement plus faible avec 37 % en masse de carbone, de l'ordre de 0,5 cm/s par rapport à 73 cm/s pour la thermite binaire. La perte de ces propriétés réactives est expliquée par la présence importante du carbone. En isolant l'oxyde du métal, le carbone perturbe la stœchiométrie de manière locale ce qui rend difficile l'allumage de la réaction, d'où des temps d'allumage plus longs. Concernant les vitesses de combustion, le taux important de carbone est mis en cause par une séparation non négligeable entre l'oxyde et l'aluminium. L'additif carboné est alors un obstacle à la propagation du front de combustion. L'ajout de nanofibres de carbone dans les compositions énergétiques influence la sensibilité et nécessite de forts taux pour formuler des nanothermites sûres à la manipulation et au transport, conduisant dès lors à une perte de réactivité.

Poper et al. [75] ont introduit des *nanotubes de carbone (CNT)* dans les mélanges thermites (Al/CuO, $\phi = 1$) avec un aluminium de taille micrométrique (4,0 μm). Plusieurs formulations à différents taux de carbone (de 0 à 4,6 % en volume) ont été élaborées. L'introduction progressive de l'additif indique une augmentation soudaine de la conductivité électrique pour 3,8 % en masse (passant de 0,010 S/cm pour 3 % à 0,038 S/cm pour 3,8 %). Une fois ce seuil de percolation atteint, la conductivité n'augmente plus : il y a suffisamment d'éléments conducteurs dans le milieu pour former une phase conductrice. C'est pourquoi les résultats du test à la décharge électrostatique montrent un relèvement du seuil pour plus de 3 % de carbone (41 mJ vs 5 mJ pour Al/CuO). Les auteurs avancent l'idée que les nanotubes de carbone ont une tendance à l'agglomération, c'est-à-dire qu'avec une large introduction de composés carbonés, le nombre d'agglomérats est important dans le milieu énergétique. Ces agglomérats sont capables de former un réseau conducteur continu dans la nanothermite permettant la conduction rapide des charges.

Steelman et *al.* [76] se sont concentrés sur la même composition (Al/CuO, $\phi = 1$) mais avec un aluminium nanométrique (40 nm) et des taux d'additif plus élevés que précédemment (de 0 à 15 % en volume). La conductivité électrique du mélange a été mesurée pour comparer les résultats entre cette thermitte nanométrique et une micro-nanométrique (aluminium micrométrique et oxyde de cuivre nanométrique cité dans le paragraphe précédent, Poper et *al.* [75]). Dans le cas de la nanothermitte, le seuil de percolation est atteint pour 13 % de carbone dans le milieu, mais avec une extinction de la réaction. Selon les auteurs, la différence de taux de carbone entre les deux compositions thermites (3% pour la granulométrie micrométrique et 13 % pour celle nanométrique) proviendrait de l'organisation des éléments constitutifs de la composition. L'utilisation d'un aluminium de granulométrie micrométrique donne accès à une organisation où les nanotubes s'intercalent entre les réactifs pour permettre la conduction des charges (**Figure 8, image de droite**). Le taux d'additif dans le milieu n'a pas besoin d'être élevé pour conduire les charges, d'où une percolation atteinte pour seulement 3 % en masse de carbone. À l'inverse, la granulométrie nanométrique de l'aluminium favorise la dispersion des nanotubes conduisant à l'obtention d'un mélange très homogène (**Figure 8, image de gauche**). Il faut alors introduire plus d'additif (13 % en masse) pour atteindre le seuil de percolation. Concernant la réactivité, elle a été étudiée pour les nanothermites (nano-aluminium et nano-oxyde de Steelman et *al.* [76]). Une très forte baisse de la vitesse de combustion est enregistrée dès le plus faible taux de carbone : pour 2 % en masse la vitesse est de 41 m/s, alors qu'elle est de 400 m/s pour Al/CuO. Cette importante diminution montre l'implication défavorable du carbone dans le mécanisme de propagation de la combustion.

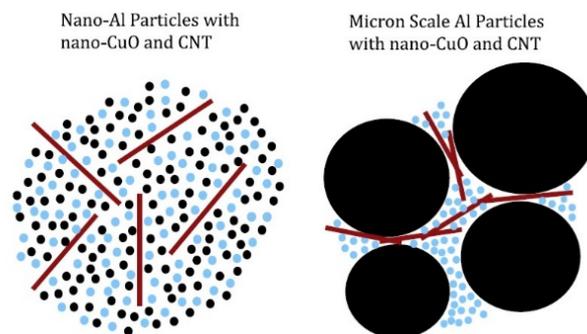


Figure 8 : Représentation schématique de l'organisation des thermites : Poper [75] à droite et Steelman à gauche. En noir : les particules d'aluminium, en bleu : les particules d'oxyde de cuivre, en rouge : les nanotubes de carbone. Repris de [76].

Bach et *al.* [77] ont étudié la morphologie sphérique du carbone avec le *noir de carbone* (abrégé CB de l'anglais Carbon Black), qui est une forme répandue du carbone amorphe (partiellement graphité en surface). Il a été utilisé pour la première fois dans les thermites avec une addition de 5 % en masse dans la nanothermitte Al/WO₃ ($\phi = 1,4$). Selon les auteurs, une diminution de sensibilité à la décharge électrostatique n'est visible que pour de forts taux de carbone, plus de 50 % (en masse) pour

atteindre 120 mJ (contre < 0,14 mJ pour la thermitte binaire). En revanche, le noir de carbone montre de bonnes propriétés pour la désensibilisation à la friction. Les qualités de lubrification de la couche graphitique permettent de relèver ce seuil avec 5 % en masse de carbone passant de 144 N à > 360 N. Concernant la réactivité, la combustion de comprimés de nanothermites ternaires (avec 5 % en masse) montre une forte dégradation de la vitesse en présence de carbone. Les auteurs expliquent cette dégradation par une absorption partielle de l'énergie de combustion de la thermitte par la propre combustion du carbone. Ce phénomène entraîne des réactions plus longues et donc un ralentissement de la combustion [78].

Thiruvengadathan et *al.* [79-80] ont étudié l'insertion de carbone *graphène*, sous la forme de feuillets (oxyde de graphène abrégé OG), dans la thermitte Al/Bi₂O₃ formulée dans les proportions stœchiométriques. L'ajout de cet additif carboné (5 % en masse) permet un relèvement important de seuil à la décharge électrostatique (1,2 mJ contre 0,125 μJ pour Al/Bi₂O₃). Pour expliquer ce relèvement de seuil, les auteurs s'appuient à la fois sur l'organisation des réactifs de taille nanométrique qui permet de réduire la densité de charges de surface, mais aussi sur l'additif qui montre de bonnes capacités de conduction électrique ($\sigma = 3,2 \times 10^2$ S/cm). Un taux non négligeable est nécessaire pour éviter des agglomérats précoces de feuillets de graphène qui, malgré leur propriété de conduction, ne pourront pas jouer leur rôle de désensibilisant [81]. Du point de vue de la réactivité, les vitesses de propagation du front de flamme mettent en évidence des valeurs très élevées en présence ou non de graphène (1,15 km/s sans et 1,26 km/s avec 5 % en masse). Cette légère amélioration des performances réactives s'explique par de nombreux points de contact entre les réactifs lors de l'assemblage par le graphène.

Pichot et *al.* [28] ont ajouté des *nanodiamants* comme désensibilisants dans les nanothermites Al/Bi₂O₃ ($\phi = 2,6$). L'oxyde de bismuth (III) est recouvert d'une couche de nanodiamants, selon un taux de 0,5 à 4,5 % en masse. Avec cet additif carboné, un fort relèvement de seuil à la friction est observé dès 1,2 % en masse (125 N contre < 5 N pour la thermitte binaire). La quantité de nanodiamants doit être augmentée (4,5 % en masse) pour observer également un relèvement de seuil à la décharge électrostatique à 1000 mJ comparé à < 0,14 mJ pour Al/Bi₂O₃. Selon les auteurs, les nanodiamants diminuent le nombre de contacts entre l'aluminium et l'oxyde et agissent comme une barrière thermique et électrique dans le mélange. Malgré une désensibilisation favorable à la friction et à la DES, la combustion est complètement éteinte (14 m/s au lieu des 500 m/s de la référence). Les auteurs expliquent que cette atténuation de la réactivité provient de la formation de carbure d'aluminium (Al₄C₃), produit de réaction entre l'aluminium fondu et le carbone des nanodiamants. La formation d'un tel composé, capable d'absorber une partie de l'énergie de combustion, est un frein à la propagation du front de flamme.

Gibot et *al.* [62] se sont également intéressés au recouvrement de l'oxyde par un additif carboné, plus précisément par du carbone issu de la pyrolyse de molécules naturelles, *le sucrose et la cellulose*. Ces deux types de carbone ont été testés dans des compositions énergétiques Al/WO₃ ayant un rapport d'équivalence de 1,4. Les différentes sensibilités sont évaluées et mettent en évidence un net relèvement du seuil à la friction : avec respectivement 2,4 % en masse de « carbone cellulose » et 2,7 % de « carbone sucrose » les valeurs de seuils sont égales à 324 N et 216 N, ce qui est bien supérieur à la valeur de la thermité binaire de 8 N. Selon les auteurs, le recouvrement homogène du carbone sur l'oxyde isole du métal, ce qui conduit à générer moins de points chauds dans le milieu, rendant la réaction d'aluminothermie plus difficile à démarrer.

En conclusion, la littérature sur l'ajout du carbone comme désensibilisant est très vaste. L'ensemble des résultats présentés ci-dessus est récapitulé dans le **Tableau 8**. Différentes morphologies de l'additif carboné ont été étudiés avec des taux variants de 0,5 à 37 % en volume dans les compositions nanothermites.

Les études montrent que l'ajout de carbone permet la désensibilisation en friction et à la décharge électrostatique des nanothermites. Cependant, pour atteindre les seuils recommandés pour le transport et la manipulation [48], le taux de carbone doit être relativement important. À titre d'illustration, l'étude sur les nanofibres [60] indique un relèvement de seuil à la décharge électrostatique efficace pour 37 % en volume.

Néanmoins, quand le relèvement de seuil est possible à fort taux de carbone, il induit une altération des propriétés de combustion. L'additif carboné affecte le bon déroulement de la réaction d'aluminothermie en absorbant une partie de l'énergie, d'où un ralentissement de la cinétique de combustion (voir même une extinction comme par exemple pour l'utilisation de nanofibres [60], où la vitesse de combustion est de 0,35 cm/s avec 37 % en masse contre 73 cm/s pour la thermité sans carbone).

Ainsi, la proportion d'additif doit donc être choisie avec soin pour tenter de répondre au mieux à la problématique de désensibilisation et de tenter de maintenir la réactivité.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des performances des thermites issues de la littérature comportant un additif carboné. Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en-dessous des normes et/ou références de tests de sensibilités. Les taux de carbone sont indiqués en pourcentage volumique (noté « v ») ou massique (noté « m »). Les vitesses de combustion sont déterminées en milieu ouvert (noté « o ») ou fermé (noté « f »). La notation « n.d » signifie « non déterminé ».

Formes carbone	Composition énergétique	Taux de carbone	ϕ	Vitesse de combustion	Impact (J)	Friction (N)	DES (mJ)	Référence	
Nanofibres (CNF)	Al/MnO ₂	0	1,2	73 cm/s (o)	31,9	< 5	1,0	[60,73]	
	Al/CNF/MnO ₂	37 (m)	1,2	0,51 cm/s (o)	29,4	> 360	1800		
	Al/MnO ₂ @CNF	37 (m)	1,2	0,35 cm/s (o)	44,2	> 360	35		
	Nanofibres (CNF)	Al/Bi ₂ O ₃	0	n.d	n.d	n.d	n.d	0,16	[74]
		Al/Bi ₂ O ₃ /CNF	10 (m)	n.d	n.d	n.d	n.d	0,25	
		Al/Bi ₂ O ₃ /CNF	15 (m)	n.d	n.d	n.d	n.d	0,27	
		Al/Bi ₂ O ₃ /CNF	20 (m)	n.d	n.d	n.d	n.d	0,30	
Nanotubes (CNT)	Al/CuO	0	1	n.d	n.d	n.d	5	[75]	
	mAl/CuO/CNT	1 (v)	1	n.d	n.d	n.d	6		
	mAl/CuO/CNT	3 (v)	1	44,3 m/s (f)	n.d	n.d	41		
Noir de carbone (CB)	Al/WO ₃	0	1,4	0,72 m/s (o)	> 50	144	< 0,14	[77]	
	Al/WO ₃ /CB	5 (m)	1,4	0,27 m/s (o)	> 50	> 360	0,14		
Graphène (OG)	Al/Bi ₂ O ₃	0	1	1,15 km/s (f)	n.d	n.d	0,0002	[80]	
	Al/Bi ₂ O ₃ /OG	5 (m)	1	1,26 km/s (f)	n.d	n.d	1.2		
Nanodiamants (ND)	Al/Bi ₂ O ₃	0	2,6	500 m/s (f)	n.d	2	< 0,14	[28]	
	Al/Bi ₂ O ₃ /ND	0,5 (m)	2,6	~360 m/s (f)	n.d	26	< 0,14		
	Al/Bi ₂ O ₃ /ND	1,2 (m)	2,6	254 m/s (f)	n.d	125	< 0,14		
	Al/Bi ₂ O ₃ /ND	4,5 (m)	2,6	14 m/s (f)	n.d	> 360	1000		
Sucrose et cellulose	Al/WO ₃	0	1,4	n.d	42,2	8	n.d	[62]	
	Al/WO ₃ /C _{cellulose}	2,4 (m)	1,4	n.d	47,1	324	n.d		
	Al/WO ₃ /C _{sucrose}	2,7 (m)	1,4	n.d	> 49	216	n.d		

III.2.b. Les polymères

Par leur diversité, l'ajout de polymères organiques dans les matériaux énergétiques thermites a fait l'objet de nombreuses investigations. L'utilisation des polymères comme additif a été réalisée dans le but de désensibiliser mais aussi d'améliorer la réactivité (vitesse de combustion) ce qui ne pouvait être envisagé avec le carbone (composé inerte).

Amélioration des performances réactives

Les performances des nanothermites peuvent être améliorées par l'ajout de polymère comme avec la *nitrocellulose* (abrégiée NC, $[C_6H_7(NO_2)_3O_5]_n$), élément principal de la poudre « sans fumée » inventée à la fin du XIXe siècle [82]. Cet élément est ajouté dans les nanothermites comme un liant énergétique, pouvant non seulement participer à une meilleure homogénéisation du mélange thermite mais également contribuer aux propriétés réactives par une émission de gaz. La nitrocellulose est couramment introduite dans le mélange énergétique à l'aide d'une méthode d'électro-spray. Ce procédé est préféré pour l'ajout de nitrocellulose dans les compositions thermites [83-87], particulièrement parce que le polymère se dissout facilement dans des solvants organiques pour former des solutions colloïdales. Mélangée avec une thermite Al/AP (AP : perchlorate d'ammonium, ϕ entre 0,5 et 2,3), la nitrocellulose est susceptible de chauffer rapidement l'aluminium par les gaz issus de sa dégradation [83]. De ce fait, après allumage, la thermite contenant la nitrocellulose (14 % en masse) atteint une température de flamme de 2500 °C, bien au-delà de celle sans polymère (2000 °C). Wang et *al.* [84] ont aussi montré des taux de pression plus élevés en présence de nitrocellulose dans la nanothermite Al/CuO. Avec 5 % en masse de polymère, le pic de pression atteint 1800 KPa au lieu des 1100 KPa pour la thermite binaire, démontrant la gazéification importante du polymère.

Par ailleurs, des polymères à base de fluor comme par exemple le *polytetrafluoroethylene* (abrégié PTFE ou Téflon de son nom commercial, $(C_2F_4)_n$) peuvent être utilisés en tant qu'additif dans les thermites. Avec une importante présence de fluor dans sa structure (75 % en masse), le Téflon peut influencer la réaction d'aluminothermie avec un rôle d'oxydant supplémentaire. Watson et *al.* [24] ont étudié ce polymère en ajout ternaire dans la thermite Al/MoO₃, en déterminant les vitesses de combustion en milieu confiné et non confiné. Lors d'un confinement de la composition énergétique, la vitesse du front de flamme augmente avec l'ajout de polymère pour passer de 756 m/s pour la thermite binaire à 816 m/s avec 20 % en masse de Téflon. Dans cette configuration, les gaz issus de la dégradation du Téflon ne peuvent s'échapper facilement, et viennent accélérer la vitesse de propagation du front de flamme. Par conséquent, hors confinement, les thermites à base de polymère ont des vitesses bien moins

élevées que la composition binaire (0,316 m/s avec 20 % en masse de Téflon et 4,116 m/s sans). Dans ce cas, les gaz peuvent s'échapper aisément et donc ne plus interagir directement avec les réactifs. Le confinement est donc très utile si l'on souhaite atteindre de très fortes vitesses de combustion (ceci est aussi valable dans le cas d'utilisation d'autres thermites : Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ ou Al/Fe₂O₃ [88]).

D'autres polymères fluorés ont été étudiés pour améliorer les propriétés de combustion : le *poly(fluorure de vinyle)* (abrégé PVDF) [89-90], l'*acide perfluorotetradécanoïque* (PFTD) [91] ou les *perfluoropolyethers* (PFPE) [92]. Ces composés montrent un comportement similaire à l'utilisation du Téflon sur le plan des interactions polymère-nanothermite. McCollum et *al.* [92] ont mis en évidence qu'une large introduction de polymère (PFPE), 20 % en masse, dans le milieu énergétique Al/MoO₃ ($\phi = 1,2$) mène à la formation du fluorure d'aluminium (AlF₃). La décomposition de ce composé à faible température (220 °C) conduit à une réaction plus vive : la vitesse de propagation du front de flamme est de 313 m/s avec 20 % en masse de PFPE contre 229 m/s pour la thermite binaire. Néanmoins, lors de l'ajout de polymères fluorés, les auteurs contrôlent avec soin la teneur en polymère pour tenir compte du côté « oxydant » du polymère et de ne pas sur-doser d'oxydant la nanothermite, ce qui déséquilibrerait la réaction d'aluminothermie [91].

Désensibilisation des nanothermites

Si auparavant l'ajout de polymère n'a été examiné que selon la réactivité, quelques études se sont entièrement focalisées sur l'aspect désensibilisation. C'est le cas du *Viton A*, un fluoroélastomère, possédant un taux important de fluor dans sa structure (comme le Téflon) [93-94]. Ce polymère a été ajouté de deux manières différentes dans une thermite Al/CuO : soit de manière pulvérulente dans la composition énergétique ($\phi = 1,1$) [93] soit par une passivation de l'aluminium par ce polymère ($\phi = 1,2$) [94]. Pour ces deux modes d'introduction du Viton A (avec 5 % en masse dans les deux cas), le relèvement du seuil à la DES a pu être constaté : alors que la composition Al/CuO a une valeur seuil de 0,14 mJ, il est possible d'atteindre 2,11 mJ par un ajout pulvérulent et plus de 156 mJ via la passivation de l'aluminium par le polymère. Le procédé de passivation permet de conduire plus facilement les charges dans le milieu. Ces résultats mettent en lumière que le mode d'introduction du polymère dans le milieu énergétique est à prendre en compte pour l'obtention de compositions moins sensibles. Un autre polymère, la *nitrocellulose*, déjà citée précédemment, montre également un relèvement du seuil à la DES avec un recouvrement de la nanothermite (Al/Bi₂O₃, $\phi = 1,2$) par le polymère, passant de 1 mJ pour la thermite binaire à 81 mJ pour 10 % en masse de polymère [87]. Les auteurs montrent un lien entre le taux de polymère dans le milieu et l'allumage des compositions : plus le taux de polymère augmente, plus le délai d'allumage s'allonge. Il semble que le polymère soit

capable de dissiper une partie de l'énergie délivrée par l'allumeur ce qui gêne le déclenchement de la réaction d'aluminothermie.

Les premiers travaux évoquant à la fois la désensibilisation et la réactivité par l'ajout d'un polymère sont ceux d'Apperson et *al.* [95]. Ils ont recouvert la nanothermite Al/CuO par le polymère CTBN (*carboxyl terminated butadiene acrylonitrile*) et ont étudié l'impact de ce polymère au niveau de la sensibilité à la DES et de la vitesse de combustion. Ils indiquent que le taux de polymère ajouté dans la nanothermite (jusqu'à 10 % en masse) est déterminant pour la propagation des charges pour la DES et de la combustion. Pour la sensibilité à la DES, plus le taux de polymère augmente, plus le seuil est relevé, avec une valeur de 229 mJ pour 10 % en masse (8,8 mJ pour la thermitte binaire). Les tests de réactivité, réalisés en milieu fermé, montrent des difficultés d'allumage et des vitesses de combustion réduites lorsque le taux de polymère augmente (**Figure 9**). Avec 10 % en masse de polymère, la vitesse est diminuée de 80 % passant de 1500 m/s à 300 m/s tout en augmentant le temps d'allumage, qui progresse de 6 ms à 36 ms. D'un point de vue réactionnel, les auteurs avancent l'idée que l'aluminium fondu va avoir plutôt tendance à réagir avec le polymère plutôt qu'avec l'oxyde. La dégradation du polymère influence la réaction d'aluminothermie en empêchant la réaction entre l'oxyde et l'aluminium.

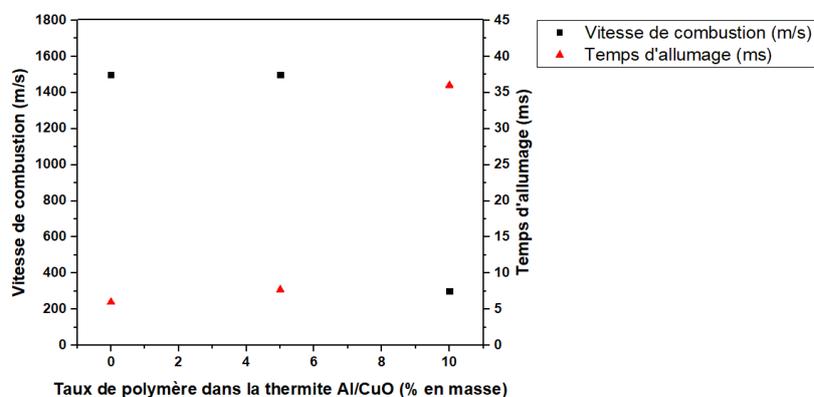


Figure 9 : Propriétés réactives (vitesse de combustion et temps d'allumage) de la thermitte Al/CuO/CTBN en fonction du taux de polymère introduit. Valeurs issues de [95].

Plus récemment, une étude a été menée par Gibot et *al.* [96] sur la désensibilisation de la nanothermite Al/WO₃ ($\phi = 1,4$) par l'ajout d'un polymère conducteur, la *polyaniline* (abrégée PANi). Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent des propriétés de conduction électrique, qui pourraient être très intéressantes à des fins de désensibilisation à la décharge électrostatique. L'étude s'est focalisée sur l'ajout de polyaniline sous forme de fibres longues (de 0 à 5 % en masse). Les tests de sensibilité à la DES montrent que le relèvement du seuil est possible par l'ajout du polymère conducteur : avec 5 % de PANi la valeur seuil est de 120 mJ, bien plus élevée que celle de la thermitte binaire (< 0,14 mJ). Les

auteurs expliquent ce relèvement de seuil par la capacité des fibres de polymère à former un réseau tridimensionnel dans le mélange énergétique permettant de dissiper rapidement les charges. L'introduction de polyaniline permet également une désensibilisation à la friction (8 N pour la thermitte binaire à > 360 N pour 5 % en masse de polymère), rendue possible par ses propriétés de lubrification. Concernant la réactivité, une diminution de 33 % de la vitesse de combustion de la thermitte enrichie en PANi a été déterminée à partir de combustions en tube. Cette perte est, une fois de plus, expliquée par la combustion du polymère qui ralentit le processus de propagation.

Finalement, différents types de polymères ont été introduits dans les compositions thermites. Cette diversité des polymères a permis d'améliorer les performances pyrotechniques et/ou les sensibilités vis-à-vis de sollicitations extérieures des thermites étudiées.

- Les polymères peuvent contribuer à une amélioration des propriétés réactives des nanothermites grâce à leurs produits de dégradation. En se dégradant, les polymères émettent des gaz ce qui induit un préchauffage de la matière énergétique restante, notamment en milieu confiné. Bien que le polymère absorbe une partie de l'énergie émise (comme ce fut déjà le cas pour le carbone précédemment), les valeurs de vitesses de combustion restent très acceptables que ce soit pour un ajout de polymère fluoré ou de polymère conducteur (**Tableau 9**). Par exemple, pour un ajout d'additif d'environ 5 % en masse, les vitesses de combustion sont plus avantageuses avec un additif polymère que carboné.
- L'introduction de polymères permet également de désensibiliser les nanothermites aux sollicitations telles que la friction ou à la décharge électrostatique. Parmi les différents polymères étudiés, les polymères conducteurs sont particulièrement intéressants. Par leurs propriétés physico-chimiques, ils sont capables de conduire facilement les charges ce qui est un atout pour la désensibilisation à la décharge électrostatique. Les premiers résultats montrent un relèvement du seuil à la DES pour 5 % en masse de polymère dans la nanothermite. Ce type de polymère, peu exploré en pyrotechnie jusqu'à présent, montre des résultats très encourageants en termes de désensibilisation tout en maintenant une certaine réactivité. Par ailleurs, les polymères fluorés montrent un fort caractère lubrifiant ce qui pourrait être intéressant pour réduire la sensibilité des compositions hautement sensibles à la friction.

L'ajout de polymère a mis en évidence l'influence de différents paramètres pour la réactivité et la désensibilisation, déjà primordiaux dans l'investigation du carbone, à savoir : le taux de polymère, la façon d'introduire l'additif (en tant que liant lors du procédé d'électro-spray, pulvérulent...) et la

morphologie (recouvrement, architecture fibreuse...). Ces différents facteurs sont des éléments clés pour désensibiliser les compositions énergétiques tout en préservant une réactivité acceptable.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des performances des thermites avec un ajout de polymère comme additif. Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en-dessous des normes et/ou références de tests de sensibilités. Les vitesses de combustion sont déterminées en milieu ouvert (noté « o ») ou fermé (noté « f »). La notation « n.d » signifie « non déterminé ».

Polymère	Composition énergétique	Taux de polymère (% massique)	ϕ	Vitesse de combustion	Impact (J)	Friction (N)	DES (mJ)	Référence
Téflon (PTFE)	Al/MoO ₃	0	n.d	756 m/s (f)	n.d	n.d	n.d	[24]
	Al/MoO ₃ /Téflon	20	n.d	816 m/s (f)	n.d	n.d	n.d	
	Al/MoO ₃	0	n.d	0,32 m/s (o)	n.d	n.d	n.d	
	Al/MoO ₃ /Téflon	20	n.d	4,12 m/s (o)	n.d	n.d	n.d	
Perfluoroethers (PFPE)	Al/MoO ₃	0	1,2	229 m/s (f)	n.d	n.d	n.d	[92]
	Al/MoO ₃ /PFPE	5	1,2	252 m/s (f)	n.d	n.d	n.d	
	Al/MoO ₃ /PFPE	20	1,2	313 m/s (f)	n.d	n.d	n.d	
Viton A	Al/CuO	0	1,1	n.d	n.d	n.d	0,14	[93]
	Al/CuO/VitonA	3	1,1	n.d	n.d	n.d	0,8	
	Al/CuO/VitonA	5	1,1	n.d	n.d	n.d	2,11	
	Al/CuO/VitonA	10	1,1	n.d	n.d	n.d	21,2	
	VitonA-Al/MoO ₃	4,8	1,2	n.d	n.d	n.d	< 6	[94]
	VitonA-Al/CuO	4,8	1,2	n.d	n.d	n.d	> 156	
	VitonA-Al/Fe ₂ O ₃	4,8	1,2	n.d	n.d	n.d	> 156	
Nitrocellulose (NC)	Al/Bi ₂ O ₃	0	1,2	n.d	n.d	n.d	1	[87]
	Al/Bi ₂ O ₃ /NC	3	1,2	n.d	n.d	n.d	5	
	Al/Bi ₂ O ₃ /NC	5	1,2	n.d	n.d	n.d	12	
	Al/Bi ₂ O ₃ /NC	10	1,2	n.d	n.d	n.d	81	
CTBN	Al/CuO	0	n.d	1500 m/s (f)	n.d	n.d	8,8	[95]
	Al/CuO/CTBN	5	n.d	1500 m/s (f)	n.d	n.d	46,3	
	Al/CuO/CTBN	10	n.d	300 m/s (f)	n.d	n.d	229	
Polyaniline (PAni)	Al/WO ₃	0	1,4	620 m/s (f)	> 50	8	< 0,14	[96]
	Al/WO ₃ /PAni	3	1,4	n.d	45	108	0,14	
	Al/WO ₃ /PAni	5	1,4	414 m/s (f)	20	> 360	120	

III.2.c. Ajout de métaux et oxydes

D'autres composés comme des métaux et des oxydes ont été introduits dans la formulation des nanothermites. Ces composés, présentant d'intéressantes propriétés de conduction électrique et thermique, peuvent être avantageux pour moduler les propriétés réactives des compositions énergétiques. C'est d'ailleurs uniquement dans ce but que les métaux et les oxydes ont été ajoutés en tant qu'additifs dans les nanothermites comme démontré dans les paragraphes suivants.

Les métaux

Les métaux introduits en tant d'additifs sont choisis pour leur avantageuse conductivité thermique.

Shen et *al.* [97] ont introduit des nanoparticules d'*argent* (Ag), entre 1 et 10 % en masse, dans un mélange énergétique Al/CuO ($\phi = 1,2$). La réactivité en milieu confiné est évaluée par la détermination de la vitesse de combustion. Une augmentation de 22 % de la vitesse est enregistrée pour un ajout de 2 % en masse d'argent (954 m/s vs 737 m/s pour la thermitte binaire). L'ajout en faible quantité (2 % en masse) de cet additif, très bon conducteur thermique (429 W/m.K), permet un transfert thermique plus rapide au sein de la composition énergétique ce qui entraîne une hausse de la vitesse de combustion par rapport à la thermitte sans additif métallique. En revanche, lorsque le taux d'introduction est plus élevé (5 % en masse), la présence de cet additif n'est plus aussi avantageuse, rendant les transferts thermiques plus instables entre les composants. La vitesse de combustion est moins élevée que précédemment (614 m/s), et est même plus basse que celle de la thermitte binaire. Les auteurs ne justifient pas cette évolution défavorable des propriétés réactives avec un ajout de 5 % en masse d'additif par rapport à 2 %.

Woll et *al.* [98] se sont concentrés sur une organisation particulière de l'additif dans la nanothermitte Al/NiO ($\phi = 1$) en proposant une structure cœur-coquille pour l'oxydant. Pour cela, le *nickel* pur (Ni), additif métallique, est recouvert d'une couche d'oxyde de nickel (II). Les auteurs émettent l'hypothèse que, par une telle structure, les propriétés réactives seront amplifiées car l'additif Ni ne gêne pas la propagation de l'énergie : il ne fait pas office de barrière entre Al et NiO comme lors d'un ajout pulvérulent. En recouvrant l'additif par la couche NiO oxydante, l'additif n'interviendra pas au premier plan mais pourra être bénéfique pour réduire la température de flamme et ainsi, conduire à une amélioration des propriétés réactives. Néanmoins, les tests de réactivités n'ont pas permis de montrer un apport bénéfique avec l'ajout d'additif métallique. La vitesse de combustion décroît de 0,7 m/s pour la thermitte binaire à 0,2 m/s avec un ajout de 20 % en masse de nickel. Avec un fort taux d'additif

métallique, il est possible que le mélange ne soit plus dans un équilibre entre la quantité de métal et d'oxyde pour générer une réaction complète d'aluminothermie.

Grâce à ses bonnes propriétés de conduction électrique (0,59 S/cm) et thermique (380 W/m.K), le cuivre est un additif très intéressant pour les nanothermites [99-100]. Bohlouli-Zanjani et *al.* [101] ont ajouté du cuivre (Cu) de taille micrométrique (diamètre moyen : 5 - 8 μm) dans des nanothermites Al/NiO et Al/CuO ($\phi = 4$ pour les deux compositions). À partir d'analyses thermiques, les auteurs montrent que plus la quantité de cuivre augmente, plus l'énergie émise diminue et ceci quelle que soit la composition. Dans le cas de Al/NiO/Cu, l'énergie dégagée est de 500 J/g pour un ajout de 75 % en masse de cuivre et 80 J/g pour 80 % de cuivre. Concernant Al/CuO/Cu, l'énergie dégagée est de 1000 J/g pour 50 % de cuivre et de 300 J/g pour 80 %. À noter que les valeurs de thermites binaires ne sont pas disponibles. Les auteurs mettent en avant le rôle de dissipateur thermique du cuivre. L'additif métallique vient absorber de la chaleur dans le mélange énergétique ce qui conduit à une quantité de chaleur disponible plus faible pour la réaction d'aluminothermie.

L'ajout d'un second métal au sein des nanothermites a permis de mettre en évidence que le taux d'additif est primordial dans ce type d'ajout. L'excès métallique vient désorganiser la réaction d'aluminothermie en surdosant le métal par rapport à la quantité d'oxyde.

Les oxydes

De la même manière que pour un ajout d'un second métal, il est possible d'ajouter un deuxième oxyde dans une nanothermite.

Prentice et *al.* [19] ont étudié les propriétés réactives de la thermitte Al/Fe₂O₃ ($\phi = 1,2$) lors de l'ajout de dioxyde de silicium (SiO₂). L'introduction de cet additif s'est effectuée selon deux manières, d'une part suivant un mélange physique avec l'aluminium et l'oxyde de fer (ajout ternaire pulvérulent) et, d'autre part, dans une structure particulière où SiO₂ et Fe₂O₃ forment un aérogel. Les auteurs mettent en évidence que la façon d'introduire l'additif (modification de la microstructure de la thermitte) influence les performances réactives et plus précisément la vitesse de combustion. Pour un haut taux d'additif SiO₂ (20 % en masse), les vitesses de combustion sont très faibles quelle que soit la façon de l'introduire (2,1 m/s pour l'ajout pulvérulent et 0,2 m/s par l'aérogel) et sont bien inférieures à celle de la thermitte binaire Al/Fe₂O₃ (8,7 m/s). La propagation du front de flamme est retardée par la forte présence de l'additif qui va absorber la chaleur en créant peu d'échange avec le milieu énergétique. De plus, SiO₂ n'est pas réputé pour être un bon oxydant pour les compositions énergétiques [11].

Inversement, un faible ajout de SiO₂ (0,5 % en masse) dans la configuration de l'aérogel, conduit à une augmentation des vitesses de front de flamme jusqu'à atteindre 40,5 m/s. D'après les auteurs, l'accélération de la cinétique de combustion provient de la méthode d'élaboration basée sur une voie sol-gel qui donne un aérogel où Fe₂O₃ est sous sa forme la plus stable thermodynamiquement. Par cette structure particulière, le mélange énergétique est très homogène ce qui induit une diffusion d'énergie plus rapide et donc une vitesse de combustion plus élevée.

Yang et al. [102] ont mis au point une thermitte ternaire Al/MnO₂/SnO₂ avec le dioxyde d'étain comme additif (SnO₂). Au niveau de l'organisation de la thermitte, le SnO₂, sous forme de petits bâtonnets, est élaboré à la surface des fils de MnO₂. D'après des analyses thermiques, les températures d'allumage sont impactées par l'ajout d'oxyde. Par exemple, avec 20 % en masse de SnO₂, la température est de 563 °C et elle diminue jusqu'à 552 °C pour 31 % en masse, alors qu'elle est déterminée à 600°C sans SnO₂. Ainsi, la présence de SnO₂ influence le mécanisme de réaction de la thermitte. Malgré son côté oxydant, l'additif n'intervient pas positivement sur la réaction ; au contraire, il joue un rôle d'obstacle au niveau du contact Al-MnO₂ en séparant les deux réactifs. Aucune interprétation du mécanisme réactionnel, lors de l'allumage de la nanothermitte ternaire, n'est donnée par les auteurs.

L'introduction d'un second oxyde au sein de la nanothermitte a été, jusqu'à présent, très peu étudiée. Le taux d'additif est important dans ce type d'ajout où un excès peut désorganiser la réaction de combustion.

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des performances des thermites issues de la littérature comportant un métal ou un oxyde comme additif. Les vitesses de combustion sont déterminées en milieu ouvert (noté « o ») ou fermé (noté « f »).

Additifs		Composition énergétique	Taux d'additif (% massique)	ϕ	Vitesse de combustion (m/s)	Référence
Métal	Argent (Ag)	Al/CuO	0	1,2	737 (f)	[97]
		Al/CuO/Ag	2	1,2	954 (f)	
		Al/CuO/Ag	5	1,2	614 (f)	
	Nickel (Ni)	Al/NiO	0	1	0,7 (o)	[98]
		Al/Ni@NiO	20	1	0,2 (o)	
Oxyde	SiO₂	Al/Fe ₂ O ₃ (pulvérulent)	0	1,2	8,7 (f)	[19]
		Al/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (aérogel)	0,5	1,2	40,5 (f)	
		Al/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (aérogel)	20	1,2	0,2 (f)	
		Al/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (pulvérulent)	20	1,2	2,1 (f)	

III.2.d. Autres composés

Si la littérature fait principalement mention d'ajout de carbone et de polymère, et dans une moindre mesure de métaux et d'oxydes comme troisième composant des nanothermites, d'autres types de composés ont été testés. Ils n'ont été étudiés que dans un but d'influencer la réactivité. Il n'y a pas de données disponibles sur la désensibilisation.

Kelly et al. [103] ont montré qu'il est possible d'atteindre les normes de sécurité en friction avec l'ajout d'un *lubrifiant sec* tel que le bisulfure de molybdène (MoS_2). Grâce à ses propriétés de lubrification, l'ajout d'additif permet de relever le seuil de 10 N à 120 N avec 1 % en masse de MoS_2 dans la nanothermite Al/MoO_3 ($\phi = 1,2$). Cette valeur est bien au-delà de la valeur de référence définie à la manipulation et au transport sur voies publiques (80 N). La présence de structures en couches et le glissement possible des couches entre elles sont favorables à l'absorption de l'énergie par le système lors d'une sollicitation de friction.

Comme montré dans la partie II.1., les oxydes de *sels métalliques* peuvent être utilisés comme oxydant dans les compositions énergétiques mais ils peuvent aussi prétendre à être utilisés comme additif. Les quelques études utilisant les perchlorates d'ammonium (NH_4ClO_4) [26] et de potassium (KClO_4) [104] montrent que ces additifs influencent la réactivité de l'ensemble de la composition. Par exemple, Wu et al. [104] ont ajouté du perchlorate de potassium (5 % en masse) dans différentes nanothermites : Al/CuO et $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\phi = 1$). La température de combustion décroît avec la présence de cet additif : passant de 927 °C pour Al/CuO à 814 °C pour $\text{Al}/(\text{CuO}+\text{KClO}_4)$ ou encore de 1127 °C pour $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ à 832 °C pour $\text{Al}/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{KClO}_4)$. Le perchlorate de potassium de taille nanométrique se décompose à 796 °C ce qui permet de réduire les températures de combustion des thermites ternaires par rapport aux thermites binaires de référence. En outre, ce composé génère rapidement de l'oxygène et conduit à une forte pression dans le milieu réactionnel [26]. La présence de ces gaz chauds, émis rapidement, peut accentuer le transfert de chaleur dans le milieu. C'est un atout pour la réactivité car le besoin en énergie est plus faible pour activer la réaction d'aluminothermie [104-105].

Ces différentes pistes apparaissent prometteuses selon les premiers résultats concernant la réactivité. En revanche, les informations quantifiées manquent pour pouvoir déterminer réellement l'impact de ces additifs au sein des nanothermites.

III.2.e. Récapitulatif

Le tour d'horizon des différents additifs introduits dans les nanothermites a permis de faire un état de l'art sur les additifs déjà étudiés pour la désensibilisation et le maintien des propriétés réactives. L'ajout de composés ternaires a montré l'importance de certains paramètres expérimentaux lors de la recherche de compositions thermites réactives et peu sensibles. Parmi eux, trois se détachent :

- **Le choix de la nature de l'additif** : Si certaines familles chimiques ont été largement investiguées (comme le carbone sous toutes ses formes), d'autres en revanche restent peu explorées malgré des propriétés attrayantes. D'après la littérature, les polymères conducteurs donnent accès à d'encourageants résultats pour la désensibilisation à la friction ou à la DES tout en maintenant une réactivité acceptable. Le choix d'un additif métallique, par exemple le cuivre, peut également être avantageux notamment par de bonnes propriétés de conduction électrique (utile pour une dissipation de charges vis-à-vis d'une sollicitation à la décharge électrostatique) et thermique (avantageux pour le maintien ou l'amélioration de la réactivité).
- **Le taux d'additif dans la composition énergétique** : Quel que soit le type d'additif choisi, le taux d'incorporation de ce dernier doit être défini de façon à désensibiliser suffisamment la composition afin de répondre aux normes internationales, sans pour autant trop altérer les propriétés réactives.
- **La structure, la morphologie ou encore la façon d'introduire l'additif** : Ces facteurs ont des rôles fondamentaux à jouer dans la désensibilisation des nanothermites. Ceux-ci peuvent interagir avec la propagation de la réaction chimique en facilitant le transfert de chaleur (pour la combustion) et/ou de charges (pour la désensibilisation). Des architectures fibreuses, permettant une homogénéité avec les réactifs ainsi qu'une conduction facilitée des charges, semblent être plus intéressantes par rapport à des éléments plus massifs. Des organisations où l'additif est étroitement lié à l'oxyde peuvent également être imaginées pour « protéger » un des réactifs.

Tous ces différents paramètres d'élaboration sont à moduler et choisir soigneusement pour formuler des nanothermites sûres et réactives.

Conclusion

Les thermites sont des matériaux énergétiques composés d'oxyde métallique et de métal réducteur de granulométrie micrométrique. Après une sollicitation extérieure (impact, friction ou décharge électrostatique), la réaction exothermique entre ces deux réactifs se distingue par de fortes chaleurs dégagées, des températures élevées et parfois des émissions de gaz. L'utilisation de composants de taille nanométrique donne accès à une cinétique de réaction plus importante qu'avec des composés de taille micrométrique. Ces compositions sont alors appelées nanothermites. Différents aspects expérimentaux (choix des réactifs, rapport stœchiométrique, confinement de la matière...) permettent de moduler voire d'améliorer les propriétés réactives.

Malgré ces belles promesses de réactivité, les nanothermites sont actuellement peu utilisées en raison de leurs sensibilités face à certaines sollicitations extérieures. Il est possible de déclencher la réaction d'aluminothermie par des stimuli mécaniques (impact/friction) ou de nature électrique (décharge électrostatique), rendant la manipulation et/ou le transport dangereux. Afin de profiter des propriétés réactives intéressantes et de développer leurs domaines applicatifs, il est important de proposer des compositions pouvant garantir une manipulation sans risque tout en maintenant les performances pyrotechniques.

L'ajout d'additif de différentes natures chimiques a été proposé pour tenter d'atténuer les sensibilités tout en conservant un comportement réactif. Parmi l'ensemble des additifs proposés, certains semblent être capables de répondre à ce challenge. Par exemple, les polymères conducteurs ou les espèces métalliques comme le cuivre, semblent être en mesure d'élaborer un réseau conducteur au sein de la nanothermite. Ce réseau conducteur permet d'éviter un allumage accidentel du mélange énergétique en dissipant rapidement les charges électrostatiques. Il a également été montré que l'insertion de ces additifs doit se faire de manière contrôlée avec une réflexion sur la façon d'introduire les additifs pour conduire les charges et la combustion au mieux (avoir des structures réactif-additif étroitement liées, des architectures fibreuses...) ou encore des taux optimisés pour désensibiliser mais ne pas éteindre la combustion. Ces divers aspects sont responsables de l'homogénéité du mélange énergétique et peuvent donc conduire à une modification du comportement de la nanothermite.

Références bibliographiques

- [1] Meyer R., Köhler J., Homburg A., Explosives, Seventh, completely revised and updates edition, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany, 2016.
- [2] Meyer R., Köhler J., Homburg A., Explosives, Sixth, completely revised edition, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany, 2007.
- [3] Matyas R., Pachman J., Primary Explosives, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, Germany, 2007.
- [4] Agrawal J.P., High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany, 2010.
- [5] GTPS (Groupe de Travail de Pyrotechnie), Dictionnaire de pyrotechnie, 6eme édition, 2008.
- [6] Gökdere B., Üzer A., Durmazel S., Erçag E., Apak R., Titanium dioxide nanoparticles-based colorimetric sensors for determination of hydrogen and triacetone triperoxide (TATP), *Talanta*, 2019, 202, 402-410.
- [7] Ehrhardt J., Thèse « Allumage laser de poudres propulsives à vulnérabilité réduite : influence du taux de nitrocellulose sur les conditions de pyrolyse et d'inflammation », Université d'Orléans/ISL/DGA, *Université d'Orléans*, 2020.
- [8] https://www.ariane.group/wp-content/uploads/2020/06/VULCAIN2.1_2020_04_PS_EN_Web.pdf (Mai 2021)
- [9] <https://www.spacex.com/vehicles/falcon-heavy/> (Mai 2021)
- [10] Tirak E., Moniruzzaman M., Degirmenci E., Hameed A., Closed vessel burning behaviour and ballistic properties of artificially-degraded spherical double-base propellants stabilized with diphenylamine, *Thermochim. Acta*, 2019, 680, 178347.
- [11] Fischer S.H., Grubelich M.C., A survey of combustible metals, thermites and intermetallics of pyrotechnic applications, 32nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Lake Buena Vista, 1996.
- [12] Comet M., Martin C., Schnell F., Spitzer D., Nanothermites: A short Review. Factsheet for Experimenters, Present and Future Challenges, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2019, 44 (1), 18-36.
- [13] Sundaram D., Yang V., Yetter R.A., Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2017, 61, 293-365.
- [14] Huang S., Deng S., Jiang Y., Zheng X., Experimental effective metal oxides to enhance boron combustion, *Combust. Flame*, 2019, 205, 278-285.
- [15] Goldschmidt H., *Method of producing metals and alloys*, US Patent n°578 868, 1897.
- [16] Comet M., Spitzer D., Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables, *L'actualité chimique*, 2006, 299, 20-25.
- [17] Kabra S., Gharde S., Gore P.M., Jain S., Khire V.H., Kandasubramanian B., Recent trends in nanothermites: Fabrication, characteristics and applications, *Nano Ex.*, 2020, 1, 032001.
- [18] Aumann C.E., Skofronick G.L., Martin J.A., Oxidation behaviour of aluminium nanopowders, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 1995, 13(3), 1178.
- [19] Prentice D., Pantoya M.L., Clapsaddle B.J., Effect of Nanocomposite Synthesis on the Combustion Performance of a Ternary Thermite, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109 (43), 20180-20185.
- [20] Wang L., Luss D., Martirosyan K.S., The behavior of nanothermite reaction based on Bi₂O₃/Al, *J. Appl. Phys.*, 2011, 110 (7), 074311.
- [21] Pantoya M.L., Granier J.J., Combustion Behaviour of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2005, 30 (1), 53-62.
- [22] Martin C., Comet M., Schnell F., Berthe J-E., Spitzer D., Aluminium nanopowder: a substance to be handled with care, *J. Hazard. Mater.*, 2018, 342, 347-352.

- [23] Thiruvengadathan R., Bezmelnitsyn A., Apperson S., Staley C., Redner P., Balas W., Nicolish S., Kapoor D., Gangopadhyay K., Gangopadhyay S., Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations, *Combust. Flame*, 2011, 158 (5), 964-978.
- [24] Watson K.W., Pantoya M.L., Levitas V.I., Fast reactions with nano- and micrometer aluminium: A study on oxidation versus fluorination, *Combust. Flame*, 2008, 155 (4), 619-634.
- [25] Weismiller M.R., Malchi J.Y., Lee J.G., Yetter R.A., Foley T.J., Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminium containing thermites, *Proc. Combust. Inst.*, 2011, 33 (2), 1989-1996.
- [26] Wang H., Zachariah M.R., Xie L., Rao G., Ignition and combustion characterization of nano Al-AP and nano-Al-CuO-AP micro sized composites produced by electrospray technique, *Energy Procedia*, 2015, 66, 109-112.
- [27] Sanders E.V., Asay B.W., Foley T.J., Tappan B.C., Pacheco A.N., Son S.F., Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO and Bi₂O₃), *J. Propul. Power*, 2007, 23 (4), 707-714.
- [28] Pichot V., Comet M., Miesch J., Spitzer D., Nanodiamond for tuning the properties of energetic composites, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 300, 194-201.
- [29] Gibot P., Comet M., Vidal L., Moitirer F., Lacroix F., Suma Y., Schnell F., Spitzer D., Synthesis of WO₃ nanoparticles for superthermites by the template method from silica spheres, *Solid State Sci.*, 2011, 13 (5), 908-914.
- [30] Comet M., Vidick G., Schnell F., Suma Y., Baps B., Spitzer D., Sulfates-based nanothermites: an expanding horizon for metastable interstitial composites, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54 (15), 1-6.
- [31] Zhou W., Delisio J.B., Li X., Lui L., Zachariah M.R., Persulfate salt as an oxidizer for biocidal energetic nano-thermites, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3 (22), 11838-11846.
- [32] Jian G., Feng J., Jacob R.J., Egan G. C., Zachariah M.R., Super-reactive nanoenergetic gas generators based on periodates salts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52 (37), 9743-9746.
- [33] Mei X., Zhong G., Cheng Y., The ignition and combustion characteristics of Al/Ni(IO₃)₂·4H₂O nanothermites, *J. Energ. Mater.*, 2019, 37 (4), 378-386.
- [34] <https://www.defense.gouv.fr/dga/liens/poudres-et-explosifs/lettre-de-l-ipe/lettre-de-l-ipe> (Mai 2021)
- [35] Trunov M.A., Schoenitz M., Dreizin E.L., Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminium particles, *Combust. Theory Modell.*, 2006, 10 (4), 603-623.
- [36] Chowdhury S., Sullivan K., Piekielek N., Zhou L., Zachariah M.R., Diffusive vs Explosive Reaction at the Nanoscale, *J. Phy. Chem. C*, 2010, 114 (20), 9191-9195.
- [37] Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L., Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites, *Appl. Phy. Lett.*, 2006, 89 (7), 071909.
- [38] Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L., Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal, *J. Appli. Phys.*, 2007, 101 (8), 083524.
- [39] Khasainov B., Comet M., Veyssiere B., Spitzer D., Comparison of Performance of Fast-Reacting Nanothermites and Primary Explosives, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2017, 42 (7), 754-772.
- [40] Bockmon B.S., Pantoya M.L., Son S.F., Asay B.W., Mang J.T., Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98 (6), 064903.
- [41] Granier J.J., Pantoya M.L., Laser ignition of nanocomposite thermites, *Combust. Flame*, 2004, 138 (4), 373-383.
- [42] Son S.F., Assay B.W., Busse J.R., Jorgensen B.S., Bockmon B., Pantoya M.L., Reaction propagation physics of Al/MoO₃ nanocomposite thermites, *Proceedings of the 28th International Pyrotechnics Seminar*, November 2001, Australia, 1-11.
- [43] Pantoya M.L., Levitas M.L., Granier J.J., Henderson J.B., Effect of Bulk Density on Reaction Propagation in Nanothermites and Micron Thermites, *J. Propul. Pow.*, 2009, 25 (2), 465-470.
- [44] Mathieu D., Beaucamp S., Matériaux énergétiques, *Tech. Ing.*, 2004, AF6710.

- [45] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Impact Sensitivity Tests*, No. 4489 ed01, Brussels, Belgium, 1999, 1-26.
- [46] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Friction Sensitivity Tests*, No. 4487 ed02, Brussels, Belgium, 2009, 1-18.
- [47] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Electrostatic Discharge Sensitivity Tests*, No. 4490 ed01, Brussels, Belgium, 2001, 1-15.
- [48] United Nations (UN) Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*, Seventh revised edition, ST/SG/AC.10/11/Rev.7, New-York and Geneva, 2019.
- [49] Hunt E.M., Malcolm S., Pantoya M.L., Davis F., Impact ignition of nano and micron composite energetic materials, *Int. J. Impact Eng.*, 2009, 36 (6), 842-846.
- [50] Gwak M.C., Jung T.Y., Yoh J.J.I., Friction-induced ignition modelling energetic materials, *J. Mech. Sci. Technol.*, 2009, 23, 1779-1787.
- [51] Piercey D.G., Klapötke T.M., Nanoscale aluminium-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials, *Central Euro. J. Energ. Mater.*, 2010, 7 (2), 115-129.
- [52] Williams R.A., Patel J.V., Dreizin E.L., Ignition of fully dense nanocomposite thermite powder by an electric spark, *J. Propuls. Power*, 2014, 30 (3), 765-774.
- [53] Beloni E., Dreizin E.L., Ignition of aluminum powders by electrostatic discharge, *Combust. Flame*, 2010, 157 (7), 1346-1455.
- [54] Glor M., Hazards due to electrostatic charging of powders, *J. Electrostat.*, 1985, 16, 175-191.
- [55] Greason W.D., Electrostatic discharge characteristics for the human body and circuit pack, *J. Electrostat.*, 2003, 59 (3-4), 285-300.
- [56] Berger N., Denozière M., Gilet J-C., Guionnet D., Romat H., *Electricité statique*, INRS, ED 874, 2004.
- [57] Moureaux P., Poyard J-L., *Phénomènes électrostatiques – Risques associés et prévention*, INRS, ED 6354, 2019.
- [58] Talawar M.B., Agrawal A.P., Wani D.S., Bansode M.K., Gore G.M., Primary explosives: electrostatic discharge ignition, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics, *J. Hazard Mater.*, 2006, 137 (2), 1074-1078.
- [59] Syndicat des Fabricants d'Explosifs de Pyrotechnie et d'Artifices (SFEPa), *Guide de Bonnes pratiques en Pyrotechnie*, 2015, version n° 2-B.
- [60] Siegert B., Comet M., Muller O., Pourroy G., Spitzer D., Reduced-Sensitivity Nanothermites Containing Manganese Oxide Filled Carbon Nanofibers, *J. Phys. Chem C*, 2010, 114 (46), 19562-19568.
- [61] Umbrajkar S.M., Schoenitz M., Dreizin E.L., Control of Structural Refinement and Composition in Al-MoO₃ Nanocomposites Prepared by Arrested Reactive Milling, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2006, 31 (5), 382-389.
- [62] Gibot P., Miesch Q., Bach A., Schnell F., Gadiou R., Spitzer D., Mechanical desensitization of an Al/WO₃ nanothermites by means of carbonaceous coatings derived from carbohydrates, *C*, 2019, 5 (3), 12p.
- [63] Kappagantula K., Pantoya M.L., Hunt E.M., Impact ignition of aluminium-teflon based energetic materials impregnated with nano-structured carbon additives, *J. Appl. Phys.*, 2012, 112 (2), 024902.
- [64] Esposito P-H., Thèse « Influence de la texture dans l'oxydation et la combustion des poudres d'aluminium », CNRS/DGA, Université d'Aix-Marseille, 2019.
- [65] Larson T., Dimas P., Hannaford C.E., Electrostatic sensitivity testing of explosives at Los Alamos, Ninth Symposium (International) on Detonation, Naval Surface Warfare Center, 1976, 6.
- [66] Weir C., Pantoya M.L., Daniels M.A., The role of aluminium particles size in electrostatic ignition sensitivity of composite energetics materials, *Combust. Flame*, 2013, 160 (10), 2279-2281.

- [67] Weir C., Pantoya M.L., Ramachandran G., Dallas T., Prentice D., Daniels M., Electrostatic discharge sensitivity and electrical conductivity of composite energetic materials, *J. Electrostat.*, 2013, 71(1), 77-83.
- [68] Shaw W.L., Dlott D.D., Williams R.A., Dreizin E.L., Ignition of nanocomposite thermites by electric spark, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2014, 39 (3), 444-453.
- [69] Lafontaine E., Comet M., *Les nanothermites – Préparation, propriétés, applications et perspectives*, ISTE Editions, 2016.
- [70] Comet M., Martin C., Klaumünzer M., Schnell F., Spitzer D., Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 107 (24), 243108.
- [71] Nobel A., Improved explosive compound, 1868, US patent US78317A.
- [72] Yan Q-L., Gozin M., Zhao F-Q., Cohen A., Pang S-P., Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials, *Nanoscale*, 2016, 8, 4799-4851.
- [73] Siegert B., Comet M., Spitzer D., Safer energetic materials by a nanotechnological approach, *Nanoscale*, 2011, 3, 3534-3544.
- [74] Yi Z., Cao Y., Yuan J., Mary C., Wan Z., Li Y., Zhu C., Zhang L., Zhu S., Functionalized carbon fibers assembly with Al/Bi₂O₃: a new strategy for high reliability ignition, *Chem. Eng. J.*, 2020, 389, 12454.
- [75] Poper K.A., Collins E.S., Pantoya M.L., Daniels M.A., Controlling the electrostatic discharge ignition sensitivity of composite energetic materials using carbon nanotube additives, *J. Electrostat.*, 2014, 72 (5), 428-432.
- [76] Steelman R., Clark B., Pantoya M.L., Heaps R.J., Daniels M.A., Desensitizing nano powders to electrostatic discharge ignition, *J. Electrostat.*, 2015, 76, 102-107.
- [77] Bach A., Gibot P., Vidal L., Gadiou R., Spitzer D., Modulation of the Reactivity of a WO₃/Al Energetic Material with Graphitized Carbon Black as Additive, *J. Energ. Mater.*, 2015, 33 (4), 260-276.
- [78] Kim H.S., Kim J.H., Kim S.H., Tuning the ignition and combustion properties of nanoenergetic materials by incorporating with carbon black nanoparticles, *Combust. Flame*, 2018, 194, 264-270.
- [79] Thiruvengadathan R., Chung S.W., Basuray S., Balasubramaniam B., Staley C.S., Gangopahyay K., Gangopadhyay S., A versatile Self-Assembly Approach toward High Performance Nanoenergetic Composite Using Functionalized Graphene, *Langmuir*, 2014, 30 (22), 6556-6564.
- [80] Thiruvengadathan R., Staley C., Geeson J.M., Chung S., Raymond K.E., Gangopahyay K., Gangopadhyay S., Enhanced Combustion Characteristic of Bismuth Trioxide-Aluminum Nanocomposites Prepared through Graphene Oxide Direct Self-Assembly, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2015, 40 (5), 729-734.
- [81] Yan N., Qin L., Hao H., Hui L., Zhao F., Feng H., Iron oxide/aluminium/graphene energetic nanocomposites synthesized by atomic layer deposition: Enhanced energy release and reduced electrostatic ignition hazard, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 408, 51-59.
- [82] Saunders C.W., Taylor L.T., A review of the synthesis, chemistry and analysis of nitrocellulose, *J. Energ. Mater.*, 1990, 8 (3), 149-203.
- [83] Wang H., Jacob R.J., DeLisio J. B., Zachariah M.R., Assembly and encapsulation of aluminium NP's within AP/NC matrix and their reactive properties, *Combust. Flame*, 2017, 180, 175-183.
- [84] Wang H., Jian G., Egan G.C., Zachariah M.R., Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles, *Combust. Flame*, 2014, 161(8), 2203-2208.
- [85] Zhao W., Wang X., Wanh H., Wu T., Kline D.J., Rehwoldt M., Ren H., Zachariah M.R., Titanium enhanced ignition and combustion of Al/I₂O₅ mesoparticles composites, *Combust. Flame*, 2020, 212, 245-251.
- [86] Yan S., Jian G., Zachariah M.R., Electrospun Nanofiber-Based Thermite Textiles and their Reactive Properties, *Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4 (12), 6432-6435.
- [87] Dai J., Xu J., Tai Y., Shen Y., Shen R., Ye Y., Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi₂O₃ nanothermites with excellent energy output and improve electrostatic discharge safety, *Mater. Des.*, 2018, 143, 93-103.

- [88] Lan J., Lui J., Zhang S., Xue X., He C., Wu Z., Yang M., Li S., Influence of multi-oxidants on reaction characteristics of PTFE-Al- X_mO_y reactive material, *Mater. Des.*, 2020, 186, 108325.
- [89] Li X., Guerieri P., Zhou W., Huang C., Zachariah M.R., Direct Deposit Laminate Nanocomposites with Enhanced Propellant Properties, *Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (17), 9103-9109.
- [90] Li X., Zachariah M.R., Direct Deposit of Fiber Reinforced Energetic NanoComposites, *Propellants Explo. Pyrotech.*, 2017, 42 (9), 1079-1084.
- [91] Kappagantula K., Pantoya M.L., Horn J., Effect of surface coatings on aluminium fuel particles toward nanocomposite combustion, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, 237, 25, 456-459.
- [92] McCollum J., Pantoya M.L., Iacono S.T., Activating Aluminum Reactivity with Fluoropolymer Coatings for Improved Energetic Composite Combustion, *Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (33), 18742-18749.
- [93] Foley T., Pacheco A., Development of nanothermite composites with variable electrostatic discharge ignition thresholds, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2007, 32 (6), 431-434.
- [94] Kelly D., Beland P., Brousseau P., Petre C.F., Electrostatic Discharge Sensitivity and Resistivity Measurements of Al Nanothermites and Their Fuel and Oxidant Precursors, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 2017, 14 (1), 105-119.
- [95] Apperson S., Bhattacharya S., Gao Y., Subramanian S., Hasan S., Hossain M., Shende R.V., Redner P., Kapoor D., Nicolich S., Gangopadhyay K., Gangopadhyay S., On-chip initiation and burn rate measurements of thermite energetic reactions, *Mater. Res. Soc. Symp. Pro.*, 2006, 896.
- [96] Gibot P., Bach A., Vidal L., Schnell F., Gadiou R., Spitzer D., Safer and Performing Energetic Materials Based on Polyaniline-Doped Nanocomposites, *J. Energ. Mater.*, 2017, 35 (2), 135-147.
- [97] Shen J., Qiao Z., Zhang K., Wang J., Li R., Xu H., Yang G., Nie F., Effects of nano-Ag on the combustion process of Al-CuO metastable intermolecular composite, *Applied Thermal Engineering*, 2014, 62 (2), 732-737.
- [98] Woll K., Gibbins J. D., Slusarski K., Kinsey A.H., Weihs T. P., The utilization of metal/metal oxide core-shell powders to enhance the reactivity of diluted thermite mixtures, *Combust. Flame*, 2016, 167, 259-267.
- [99] Wang Y., Jiang W., Cheng Z., Cheng W., An C., Song X., Li F., Thermite reactions of Al/Cu core-shell nanocomposites with WO_3 , *Thermochimica Acta*, 2007, 463 (1-2), 69-76.
- [100] Kinsey A.H., Slusarski K., Krumheuer E., Weihs T.P., Enhanced reaction velocity and diluent homogenization in Redox Foils using arrested reactive milling thermite powder, *J. Mater. Sci.*, 2017, 52, 11077-11090.
- [101] Bohlouli-Zanjani G., Wen J.Z., Hu A., Persic J., Ringuette S., Zhou Y. N., Thermo-chemical characterization of Al nanoparticle and NiO nanowire composite modified by Cu powder, *Thermochimica Acta*, 2013, 572, 51-58.
- [102] Yang Y., Zhang Z.C., Wang P.P., Zhang J.C., Nosheen F., Zhuang J., Wang X., Hierarchical MnO_2/SnO_2 Heterostructures for a Novel Free-Standing Ternary Thermite Membrane, *Inorg. Chem.*, 2013, 52 (16), 9449-9455.
- [103] Kelly D., Beland P., Brousseau P., Petre C.F., Formation of Additive-Containing Nanothermites and Modifications to their Friction Sensitivity, *J. Ener. Mater.*, 2017, 35 (3), 331-345.
- [104] Wu C., Sullivan K., Chowdhury S., Jian G., Zhou L., Zachariah M.R., Encapsulation of Perchlorate Salts within Metal Oxides for Application as Nanoenergetic Oxidizers, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22 (1), 78-85.
- [105] Hu Y., Yang Y., Lin K., Hao D., Qiu L., Wang D., Fan R., Xia D., Ammonium perchlorate encapsulating nanothermites as high energetic composites: preparation, thermal decomposition and combustion properties, *Chem. Eng. Sci.*, 2019, 207, 334-343.

Chapitre 2 :

Techniques de caractérisation

Sommaire du chapitre

Introduction	53
I. Techniques de caractérisation usuelles	54
I.1. Caractérisations morphologiques et structurelles	54
I.1.a. Microscopies électroniques.....	54
I.1.b. Diffraction des Rayons X (DRX).....	55
I.2. Caractérisations physico-chimiques	56
I.2.a. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	56
I.2.b. Analyses thermiques	57
I.2.c. Adsorption d'azote	59
I.2.d. Conductivité électrique	60
II. Techniques de caractérisation de matériaux énergétiques	63
II.1. Tests de sensibilités	63
II.1.a. Impact.....	63
II.1.b. Friction.....	65
II.1.c. Décharge électrostatique	66
II.2. Tests de réactivités	68
II.2.a. Combustion flash.....	68
II.2.b. Tests en tubes.....	69
II.2.c. Bombe calorimétrique	71
Références bibliographiques	72

Introduction

Ce chapitre aborde les techniques d'analyses utilisées durant les travaux de thèse pour caractériser les différents matériaux élaborés et étudiés.

Dans la première partie, les techniques de caractérisation usuelles en laboratoire sont détaillées. La morphologie et la structure des échantillons sont déterminées par microscopies électroniques ainsi que par diffraction des rayons X. Les techniques de caractérisation des propriétés physico-chimiques, telles que la composition chimique, la conductivité électrique, ou encore la surface spécifique, sont également présentées.

La seconde partie porte sur les techniques d'analyses spécifiques aux matériaux énergétiques. Les sensibilités des matériaux énergétiques aux sollicitations extérieures sont déterminées par des méthodes de caractérisation particulières permettant de mesurer le seuil de sensibilité à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique. La réactivité de ces compositions (allumage, vitesse de réaction) est déterminée par des mesures en milieu confiné et non confiné.

I. Techniques de caractérisation usuelles

Toutes les méthodes de caractérisation présentées dans cette première partie peuvent être employées autant pour des matériaux inertes qu'énergétiques. La manipulation de matériaux énergétiques se fera avec l'utilisation des équipements individuels adéquats pour prévenir toute réaction inopinée.

I.1. Caractérisations morphologiques et structurales

I.1.a. Microscopies électroniques

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM de l'anglais Scanning Electron Microscopy) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET ou TEM de l'anglais Transmission Electron Microscopy) sont des techniques d'imagerie couramment utilisées pour caractériser la (micro-) structure des nanomatériaux.

Ces deux techniques reposent sur un principe d'interaction électron – matière, à partir d'un faisceau d'électrons envoyé sur l'échantillon pour le sonder. Ce faisceau d'électron est produit par un canon à électron (sous vide) et est accéléré avant d'être focalisé sur l'échantillon grâce aux lentilles.

La différence entre ces deux techniques s'explique par la façon dont l'image est reconstituée :

- L'image formée avec le MEB se dessine à partir d'électrons secondaires et rétrodiffusés provenant de l'échantillon. La topographie de la surface est alors obtenue après sondage point par point de la surface à analyser par le balayage du faisceau d'électrons (10 kV).
- Concernant le MET, l'échantillon est positionné sur le parcours des électrons et non à la fin du faisceau. Ces derniers sont suffisamment accélérés (200 kV) pour être capables de traverser l'échantillon. Le faisceau d'électrons est alors modifié selon la forme et la nature de l'échantillon. C'est cette image modifiée qui est restituée sur le détecteur. Pour une observation optimale, il est nécessaire que l'échantillon ait, dans ce cas, une faible épaisseur.

Les informations obtenues sont différentes selon la technique d'imagerie utilisée. Le MEB donne accès à la topographie de la surface d'un échantillon. Une impression de relief peut être notée, liée à la grande profondeur de champ. Les images obtenues par MEB peuvent aussi faire l'objet d'études statistiques dans le cadre de détermination de taille de particules (à partir d'un certain nombre de particules visibles). La microscopie électronique en transmission permet de sonder l'échantillon

jusqu'à atteindre des résolutions atomiques. Les images MET montrent la structure fine et interne des échantillons, par un jeu de contraste. De plus, en se plaçant à l'échelle atomique, il est possible de déterminer la structure cristalline avec la visualisation des plans de diffraction.

La caractérisation des nanomatériaux au MEB a été effectuée à l'ISL sur un microscope de marque FEI, de type Nova NanoSEM 450 équipé d'un canon à émission de champ (canon à électrons) ce qui permet d'accroître la résolution et d'avoir une meilleure imagerie des particules de taille nanométrique. Le microscope est équipé d'un système de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX de l'anglais Energy Dispersive X-ray) de type Nano Quantax de la marque Bruker. Cet équipement complémentaire permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée à partir des rayons X générés par l'échantillon lors de l'analyse au MEB. La préparation des échantillons s'effectue par le dépôt d'une faible quantité de produit sur un scotch conducteur se trouvant sur un support métallique spécifique. Une fine couche d'or est ensuite déposée par pulvérisation cathodique avec un courant d'ionisation de 20 mA et un vide de 10^{-2} mbar pour un dépôt de 10 nm d'or sur l'échantillon. Ce dépôt, effectué avec le métalliseur Q 150V S Plus de marque Quorum, est réalisé afin de faciliter l'écoulement des charges électriques et ainsi obtenir des images de bonne qualité.

Pour la caractérisation au MET, les analyses ont été réalisées sur un microscope de marque JEOL, de type ARM-200F à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, UMR 7361 CNRS/UHA). Avant observation, l'échantillon est dispersé dans un solvant (éthanol) par sollicitation ultrasonore. Quelques gouttes sont ensuite disposées sur une grille d'observation à usage unique.

I.1.b. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX ou XRD de l'anglais X-Ray Diffraction) est une technique de caractérisation physico-chimique des matériaux solides. Une analyse DRX permet d'obtenir des informations sur les différentes phases de la matière et plus précisément sur la structure cristalline de l'échantillon (nature, paramètre de maille...) tout en étant non destructive pour la matière mise en œuvre.

Cette technique repose sur un phénomène d'interaction entre la matière et les rayons X, rendu possible par un ordre de grandeur similaire entre les rayons X et la distance interatomique (de l'ordre de l'Angström $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Un faisceau de rayon X incident balaie la surface de l'échantillon. À la rencontre d'un réseau d'atomes cristallisés, le faisceau est renvoyé dans des directions spécifiques (qui dépendent de la distance entre les plans d'atomes ordonnés sur le plan cristallin et de la longueur d'onde des rayons X). Si les rayons diffractés sont en phase, les interférences sont dites constructives

et dans le cas contraire il s'agira d'interférences destructives. Lors d'une interférence constructive, un pic de diffraction peut apparaître et être identifié au plan (hkl), où h, k et l (nombres entiers) sont les indices de Miller. La position angulaire d'un pic de diffraction peut être déterminée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda \quad (\text{Équation 1})$$

Avec d_{hkl} : la distance entre deux plans cristallographiques (nm), θ_{hkl} : le demi-angle de déviation entre le rayon incident (faisceau de rayons X) et le rayon diffracté (détecteur ; radians), n : l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ : la longueur d'onde du rayon incident ($\lambda_{Cu} = 0,154056$ nm).

Les interférences seront d'autant plus marquées que la matière est ordonnée, autrement dit cristallisée. L'échantillon à analyser est déposé sur un support spécialement dédié et reste fixe alors que la source de rayons X et le détecteur sont en mouvement circulaire autour de l'échantillon. Pour minimiser une orientation préférentielle de l'échantillon, le support effectue des rotations sur lui-même tout au long de la mesure.

Un diffractogramme peut être tracé représentant l'intensité diffractée en fonction de l'angle. À partir du diffractogramme, l'intensité et la position des pics identifiés sont comparées à une base de données ICDD (de l'anglais International Center for Diffraction Data).

Les analyses DRX ont été réalisées à l'ISL avec le diffractomètre D8 Advance de marque Bruker (anode en cuivre : $\lambda_{Cu} = 1.54056$ Å) équipé d'un détecteur Lynxeye. Les paramètres de mesures sont les suivants : une plage angulaire de 10 à 80 °, un pas angulaire de 0.01 ° et une durée d'acquisition de 0,2 s par pas.

1.2. Caractérisations physico-chimiques

1.2.a. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF ou FTIR de l'anglais Fourier Transform InfraRed) est une technique de caractérisation d'échantillons solides ou liquides. Cette méthode de caractérisation permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans la molécule.

La spectroscopie IRTF repose sur l'interaction entre la matière et les radiations infrarouges. Une source infrarouge va venir traverser l'échantillon et mettre en vibration des liaisons de la molécule analysée. Différents types de vibrations moléculaires peuvent être distingués. Les plus courantes sont les vibrations d'élongation notées ν , liées à la variation de longueur des liaisons ou encore les vibrations

de déformation notées δ , liées à la variation de l'angle. Le signal est ensuite transmis vers un détecteur afin de le convertir en un signal électronique. Un spectre est alors tracé indiquant la transmission ou l'absorbance en fonction du nombre d'ondes.

Les mesures IRTF sont fréquemment effectuées selon deux modes :

- Le mode ATR (de l'anglais Attenuated Total Reflection ou réflexion totale atténuée). Cette pratique, très utilisée pour les solides ou liquides est simple à réaliser. L'échantillon est juste déposé et pressé sur un diamant.
- Le second mode est dit en transmission. Une faible quantité de l'échantillon à analyser (1 mg) est broyée au mortier avec du bromure de potassium (KBr, 99%, 200 mg), qui a la particularité d'être transparent aux faibles nombres d'ondes. Le mélange est ensuite comprimé à l'aide d'une presse hydraulique (Graseby/Specac de la marque Eurolab, 10 tonnes - 1 minute) pour obtenir une fine pastille qui sera placée dans le spectromètre.

Pour les deux modes, avant toute mesure, il est nécessaire de passer une référence, l'air ambiant pour le mode ATR et une pastille de KBr pour le mode transmission.

Un spectre IRTF, représentant la transmission en fonction du nombre d'ondes, est tracé pour l'analyse des résultats. Les bandes de vibration identifiées pourront être comparées avec des tables IR où les différents modes de vibrations (ν , δ ...) sont répertoriés. Ainsi, ce spectre permet l'identification de la structure et de la composition chimique de l'échantillon à partir des bandes de vibrations correspondant aux fonctions chimiques présentes.

Lors des travaux de thèse, les échantillons ont été étudiés en mode transmission sur le spectromètre IRTF Bruker Tensor 27. Ce mode a été choisi pour sa large gamme de nombre d'ondes (de 4000 à 400 cm^{-1}) permettant de sonder les faibles nombres d'ondes (entre 600 et 400 cm^{-1}), caractéristiques des liaisons oxygène-métal.

I.2.b. Analyses thermiques

L'étude de matériaux inertes et énergétiques peut également s'effectuer par des analyses thermiques. Ces analyses permettent de suivre l'évolution de la masse et/ou du flux de chaleur en fonction de la température appliquée et du temps. Il est possible de réaliser les analyses sous un flux de gaz purs (N_2 , Ar) ou de mélange de gaz (par exemple N_2/O_2). Durant cette thèse, deux techniques d'analyses thermiques ont été utilisées : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG ou TGA de l'anglais ThermoGravimetric Analysis) est une technique d'analyse thermique qui permet d'observer la variation de masse (gain ou perte) d'un échantillon en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée.

Ce type d'analyse permet de caractériser la stabilité thermique des matériaux mais également de suivre leur décomposition. En effet, en chauffant l'échantillon il est possible d'identifier par exemple la teneur en composés volatils (solvants, eau...) ainsi que les produits de décomposition du matériau. Il est également envisageable de déterminer les températures de dégradation ou de décomposition des produits. À titre d'exemple, la détermination de la teneur en aluminium actif dans la poudre d'aluminium est effectuée par ATG (Annexe 1).

À l'ISL, les instruments de mesures ATG sont couplés à une DSC (de l'anglais Differential Scanning Calorimetry). Deux appareils de marque TA Instruments ont été utilisés lors de ces travaux de thèse à savoir les appareils SDT Q600 et SDT 650. À noter que les pourcentages massiques sont exprimés avec une seule décimale.

Concernant les paramètres de mesures choisis lors des travaux de thèse, ils ont été modulés selon le type de matériau analysé. L'analyse thermogravimétrique a été très utilisée pour définir la teneur en polymère des composites oxyde-polymère. Les paramètres de mesures ont été fixés de la manière suivante : une masse d'échantillon d'environ 7 mg dans un creuset ouvert en alumine, une rampe de chauffe de 5 °C/min avec une température de consigne maximale de 1000 °C sous un flux d'air contrôlé ($N_2 = 80 \text{ mL/min}$ et $O_2 = 20 \text{ mL/min}$).

La calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (abrégé DSC de l'anglais Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui permet d'étudier la fluctuation de chaleur de l'échantillon selon la variation de température.

Cette technique d'analyse examine les transitions thermiques lors d'un chauffage ou d'un refroidissement. Les transferts thermiques sont mesurés entre l'échantillon à analyser et un creuset de référence. À titre d'illustration, cette technique permet de déterminer les températures de fusion, de transition vitreuse et de décomposition des matériaux ou encore d'observer des oxydations ou des transformations cristallines.

L'appareil de DSC employé est la DSC2500 de marque TA Instruments. Les échantillons (~ 1 mg) sont placés, soit dans des creusets scellés en or pour les matériaux énergétiques soit en aluminium pour les compositions inertes, et sont analysées sous un flux d'azote (50 mL/min). À noter que cet appareillage ne permet pas de travailler à des températures supérieures à 500 °C. C'est pourquoi pour certaines analyses, l'ATG couplé à la DSC a été préféré afin de monter plus haut en température.

1.2.c. Adsorption d'azote

Les propriétés texturales des échantillons (surface spécifique, porosité, taille des pores...) ont été étudiées par des mesures d'adsorption gazeuse.

La surface spécifique d'un matériau (exprimée en m²/g) correspond à sa surface totale développée (en tenant compte de toutes les irrégularités de surface) par unité de masse. Le matériau est mis en présence d'un gaz (diazote (N₂), krypton (Kr), argon (Ar)...) et selon la quantité physisorbée à sa surface, il est possible de connaître la surface spécifique. Pour des surfaces spécifiques de plus d'un 1 m²/g, le gaz adsorbable couramment choisi est l'azote et son adsorption à la surface de l'échantillon est étudiée à la température de l'azote liquide (77 K). En dessous d'1 m²/g, il est possible d'utiliser du krypton.

L'analyse d'échantillon par l'adsorption gazeuse se déroule en deux étapes :

- La phase de dégazage, qui permet de désorber les petites molécules adsorbées comme l'eau et les solvants. Les conditions, notamment la température et le temps de dégazage, sont définies selon le type de matériau afin d'éviter toute dégradation.
- La phase d'analyse, qui correspond à l'adsorption du gaz à la surface de l'échantillon. Tout d'abord, les molécules de gaz sont adsorbées à la surface de façon à recouvrir toute la surface de l'échantillon sous forme de monocouches successives. Puis, les molécules sont désorbées permettant de tracer l'isotherme d'adsorption/désorption.

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) modélise la formation de monocouches successives adsorbées par la surface [1]. Une succession de 5 mesures est réalisée, durant lesquelles le volume total adsorbé et la pression relative sont à chaque fois quantifiés. Il est alors possible de représenter une courbe à partir de ces mesures, selon la fonction suivante :

$$\frac{(P/P_0)}{V(1-(P/P_0))} = f(P/P_0) \quad (\text{Équation 3})$$

Avec P : la pression d'équilibre de vapeur adsorbable mesurée, V : le volume total de gaz adsorbé mesuré à la pression P , P_0 : la pression de vapeur saturante de la vapeur adsorbable.

Dans un domaine de pression relative généralement compris entre 0,05 et 0,3, la courbe représente une droite linéaire. À partir de cette droite et de ses caractéristiques, la surface spécifique peut être calculée selon l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{0,2687 s}{(a+b) m_0} \quad (\text{Équation 4})$$

Avec S_{BET} la surface spécifique du matériau (m^2/g), s : la surface couverte par une molécule du gaz d'adsorption (m^2), a et b : la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite et m_0 : la masse du matériau (g).

Dans certains cas précis, la surface spécifique définie par le modèle BET peut être utilisée pour avoir une estimation du diamètre moyen de particules. Grâce à la densité du matériau considéré, et en définissant comme hypothèses que les particules sont sphériques (à corrélérer par analyse(s) MEB/MET), monodisperses et denses, il est possible de déterminer le diamètre moyen (d_{BET}) :

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad (\text{Équation 5})$$

Avec ρ et S_{BET} respectivement la densité (kg/m^3) et la surface spécifique du matériau analysé (m^2/g).

Les échantillons ont été analysés avec un appareil de la marque Micromeritics de type ASAP 2020. Le dégazage de l'échantillon a été réalisé à 120 °C, sous vide pendant 3 heures et la détermination de la surface spécifique est effectuée par adsorption d'azote à 77 K.

1.2.d. Conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau à laisser le flux d'électrons se propager et donc conduire le courant électrique.

L'appareil de mesure applique une certaine tension électrique à l'échantillon à tester. Le courant se propage plus ou moins facilement dans le milieu selon la capacité de conduction de courant du matériau. La variation de la tension mesurée donne accès aux grandeurs physiques de conduction et de résistance du matériau. Pour les travaux de thèse, la résistance des échantillons a été mesurée. La détermination de la conductivité électrique s'effectue par une méthode deux pointes/points à l'aide d'un multimètre recueillant la résistance grâce à deux électrodes placées de part en part du matériau.

La conductivité peut être déterminée à partir de la valeur de la résistance selon l'Équation 6 (utilisée dans le cas d'un matériau filiforme à température constante) :

$$\sigma = \frac{h}{R S} \quad (\text{Équation 6})$$

Avec σ la conductivité (S/cm), h : la hauteur (cm), R : la résistance (Ω) et S : la section de l'échantillon (cm^2).

D'un point de vue expérimental, une quantité de matière pulvérulente de l'ordre de 50 mg est placée dans un cylindre en polyméthacrylate de méthyle (PMMA, longueur = 3 cm et diamètre interne = 4 mm). L'échantillon est ensuite comprimé à 2,5 MPa par les deux électrodes en cuivre présentes aux extrémités du cylindre pour permettre d'assurer la conduction électrique à travers la matière. Les électrodes sont reliées à un multimètre pour définir la valeur de la résistance et, par l'Équation 6, celle de la conductivité électrique. La valeur de résistance est moyennée sur 5 minutes (valeur prise toutes les minutes). En fin de mesure, l'échantillon analysé peut être récupéré et utilisé pour d'autres méthodes de caractérisation. L'ensemble des mesures a été effectué à une température constante et contrôlée de 25 °C. La Figure 1 montre le montage expérimental qui a été mis en œuvre.

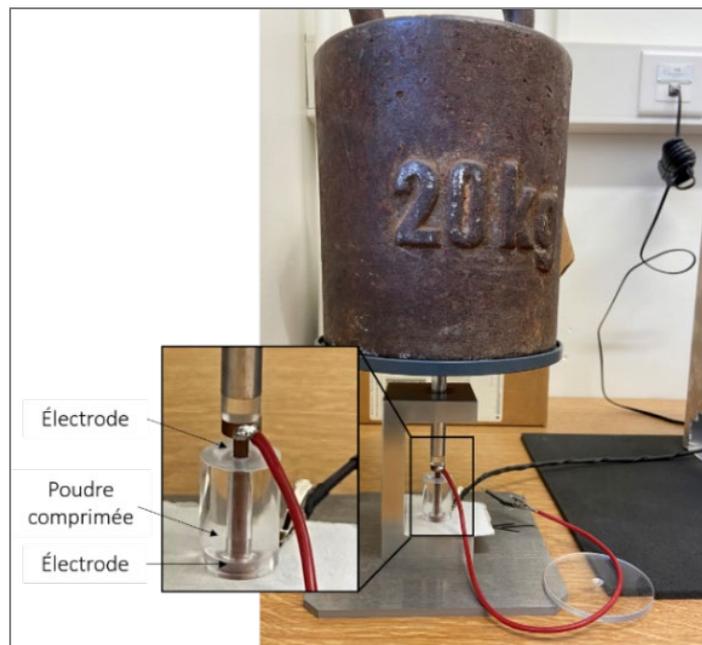


Figure 1 : Montage expérimental de la mesure de la conductivité électrique.

La résistance a été mesurée par deux multimètres différents suivant la valeur de conductivité attendue :

- Pour des mesures de conductivité entre 10^{-5} et 10^{-13} S/cm (ou de résistance entre 20 k Ω et 2000 G Ω) un appareil de la marque AlphaLab Inc. de type HRLC 2 a été retenu (Figure 2). Cet appareil est adapté pour les matériaux semi-conducteurs et isolants.

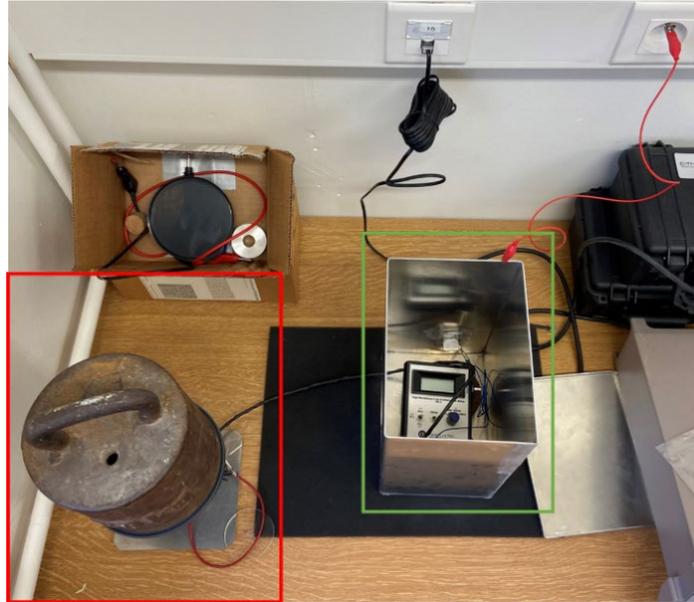


Figure 2 : Mesure de résistance avec l'appareil HRLC 2 de AlphaLab Inc (dans la zone verte). La zone rouge correspond à la compression de la matière mis en évidence dans la **figure 1**.

- Pour des mesures de conductivité entre 10 S/cm et 10^{-8} S/cm (ou de résistance entre 0,1 Ω et 100 M Ω) le multimètre 2010 de la marque Keithley a été préféré (**Figure 3**). Ce multimètre permet de mesurer une plus grande gamme de résistance.

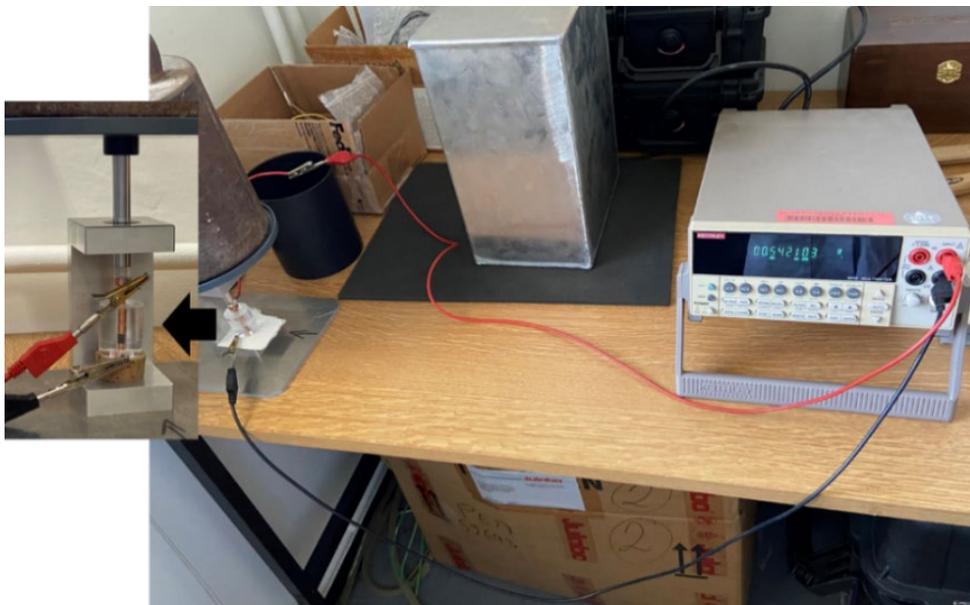


Figure 3 : Mesure de résistance avec l'appareil Keithley 2010. Dans l'insert, il s'agit du cylindre en PMMA contenant la matière à analyser.

II. Techniques de caractérisation de matériaux énergétiques

II.1. Tests de sensibilités

Les caractérisations des sensibilités mécaniques (impact, friction) et électrique (décharge électrostatique) des matériaux énergétiques ont été effectuées à partir d'appareils spécialement dédiés et selon les normes définies par l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (abrégé OTAN) appelées STANAG (de STANdardization AGreement) [2-4].

La notion de seuil de sensibilité est définie par la valeur d'énergie la plus haute pour laquelle six tests négatifs (non réaction de la matière énergétique) sont obtenus malgré la sollicitation extérieure apposée [5-7]. La spécification d'un test positif s'évalue selon une combustion complète ou partielle de la matière ou bien par l'intermédiaire d'indices expérimentaux (fumée, bruit, flash lumineux, changement de l'aspect de la matière...).

II.1.a. Impact

Les mesures de sensibilité à l'impact, lors de ces travaux de thèse, ont été réalisées sur deux appareils. Tout d'abord les seuils ont été mesurés par un appareil BAM Fall Hammer de la marque Julius Peters, avant d'être déterminés par une nouvelle génération d'appareillage BAM Fall Hammer BFH-12 de la marque OZM Research (**Figure 4**). Quel que soit l'appareil sélectionné, la même méthode de détermination du seuil a été suivie [5-6].

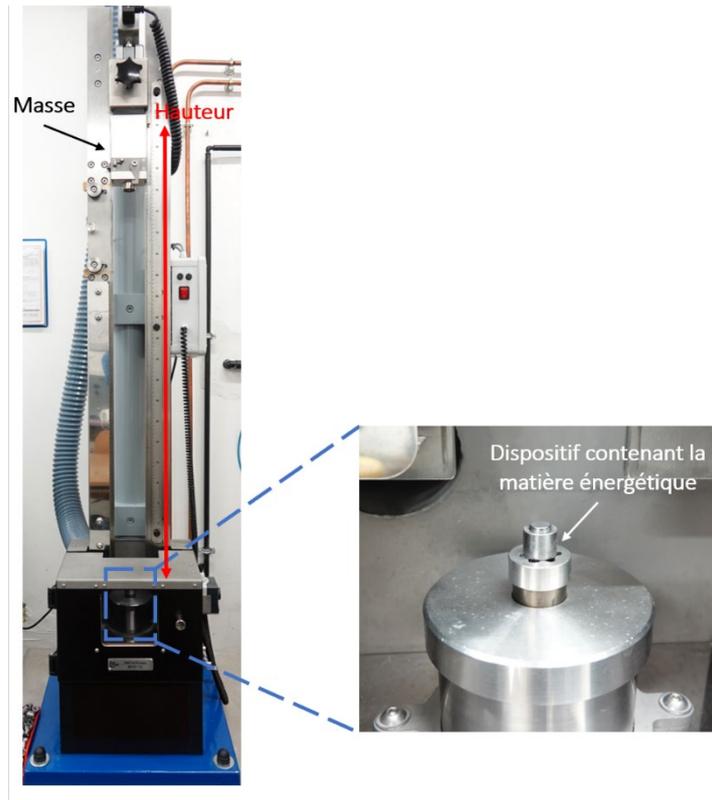


Figure 4 : *Appareil de OZM Research pour la détermination du seuil de sensibilité à l'impact.*

La matière énergétique (40 mm³) est placée, sous forme de poudre libre, dans un anneau métallique fermé par deux étampes en acier. Le dispositif est déposé dans un support et placé dans une enceinte fermée comme le montre la **Figure 4**. Un rail gradué placé juste au-dessus permet à la masse (appelé aussi mouton de choc) de tomber verticalement sur le dispositif contenant la matière énergétique selon une hauteur définie (1 mètre au maximum). Différentes masses peuvent être choisies : 1 ou 5 kg pour l'appareil Julius Peter ou une gamme entre 0,25 et 10 kg pour l'installation d'OZM Research. À partir de ces paramètres expérimentaux, l'énergie minimale requise pour initier la réaction par l'impact est calculée selon l'**Équation 7** :

$$E = m g h \quad (\text{Équation 7})$$

Avec E : l'énergie potentielle de pesanteur (J), m : la masse du mouton de choc (kg), g : la constante de gravitation (9,81 m/s²) et h : la hauteur de chute (m).

Ainsi, l'énergie minimale pour initier la réaction l'impact va être comprise entre 1 et 50 J pour l'appareil Julius Peter et 0,25 et 100 J pour l'installation OZM Research. Dans le cas où la valeur réelle de sensibilité ne peut être déterminée à cause des limites de l'appareillage, ces résultats seront notés dans le manuscrit « > 50 J » ou « > 100 J » selon l'appareil sélectionné. La norme internationale stipule que la matière ne présente pas de risque au transport pour une valeur de sensibilité supérieure à 2 J [5].

II.1.b. Friction

Deux appareils ont été employés lors de ces travaux : d'une part, un BAM Friction de la marque Julius Peter et d'autre part, un nouvel appareillage BAM Friction FSKM-10 d'OZM Research (**Figure 5**). La détermination du seuil s'est effectuée de la même manière sur les deux installations.

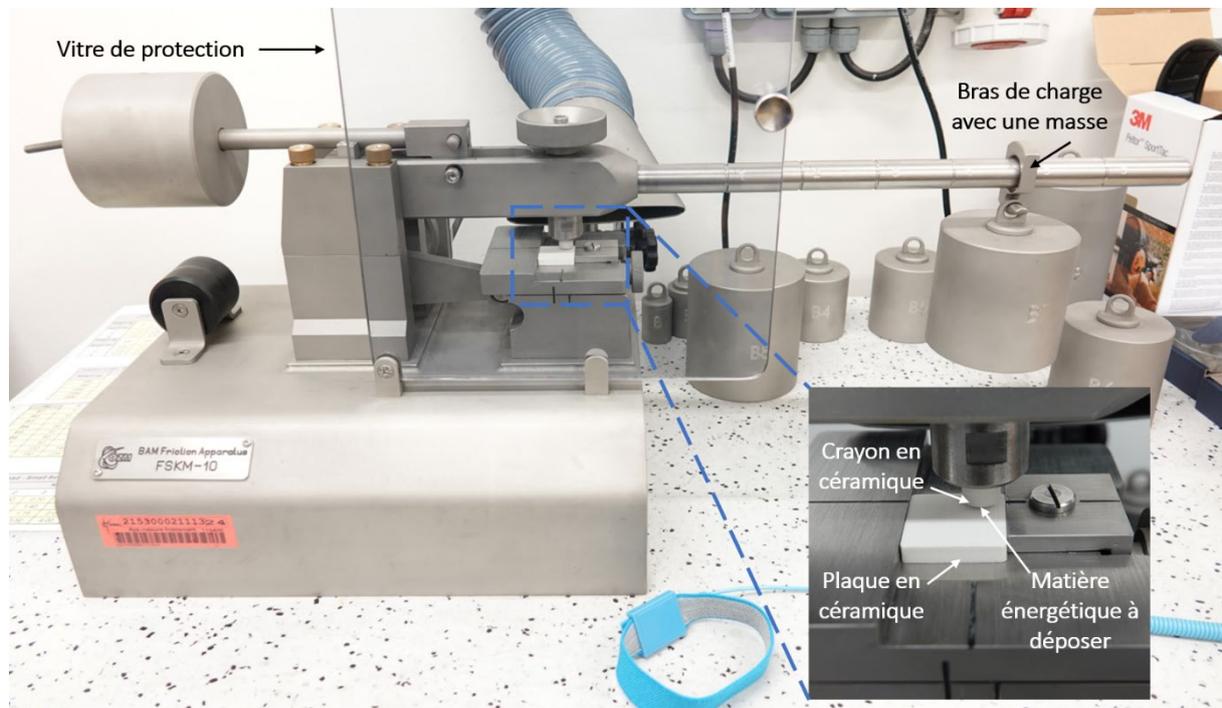


Figure 5 : Appareil de OZM Research pour la détermination du seuil de sensibilité à la friction.

Dans cette expérimentation, la matière énergétique (10 mm^3) est déposée en un seul point (sous la forme d'un petit amas de matière) entre une plaque striée et un crayon, tous deux en céramique. Le crayon, supporté par un bras de charge, vient frotter la matière selon un mouvement de va et vient. La force appliquée par le crayon sur l'échantillon est déterminée à partir du poids et de la position de la masse accrochée au bras de charge. La plage de valeur des forces est comprise entre 5 et 360 N pour les différents appareils utilisés, bien qu'il soit possible de descendre jusqu'à 0,1 N avec l'installation OZM Research. Si la sensibilité à la friction ne peut être mesurée, car elle excède la limite haute de l'appareil, elle sera notée « > 360 N ». La valeur de sensibilité minimale à la friction permettant la manipulation et le transport des matières énergétiques définie par la communauté internationale est de 80 N [5].

II.1.c. Décharge électrostatique

La mesure de la sensibilité à la décharge électrostatique (abrégée DES) - aussi nommée sensibilité à l'étincelle ou à l'ESD de l'anglais ElectroStatic Discharge - a été réalisée sur l'appareil ESD 2008 de la marque OZM Research en **Figure 6**.



Figure 6 : Appareil d'OZM Research pour la détermination du seuil à la décharge électrostatique. La partie entourée en jaune correspond au dispositif où se situe la matière énergétique.

La matière énergétique, sous forme de poudre libre, est placée dans un petit réceptacle fermé par deux électrodes (**Figure 7 C**). L'étincelle, créée entre les électrodes et générée par un condensateur, parcourt la matière en apportant une certaine quantité d'énergie pour permettre - ou non - le départ de la réaction. L'énergie délivrée par cette décharge peut être modulée selon la capacité (entre 0,045 et 200 nF) et la tension appliquée (de 4 à 10 kV), selon l'**Équation 8** :

$$E = \frac{0,5 * U^2 * C^2}{C + C_k} \quad (\text{Équation 8})$$

Avec E : l'énergie électrique apportée par l'étincelle (J), U : la haute tension appliquée (V), C : la capacité (F) et C_k la capacité intrinsèque au circuit électrique de l'appareil (F, ici 73 pF).

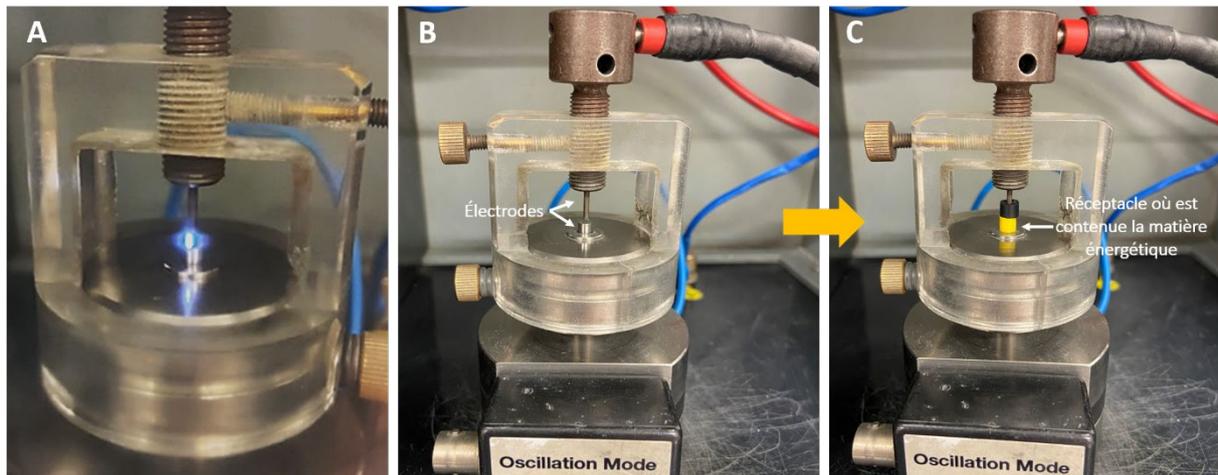


Figure 7 : Zoom sur le dispositif (ovale jaune sur la **figure 6**) pour la mesure à la décharge électrostatique. L'image (A) correspond à l'étincelle lors du test à la DES. Avant (B) et après (C) mise en place des réceptacles qui contiennent la matière énergétique.

Sur la **Figure 7 A**, un test à blanc (sans matière énergétique, ni le réceptacle indispensable au test) permet de visualiser l'étincelle. Un éclair lumineux allant d'une électrode à l'autre se distingue facilement. Ce test a été effectué pour une énergie délivrée de 0,31 mJ.

À noter que la matière ne peut être traversée qu'une seule fois par l'arc électrique. C'est pourquoi, pour chaque essai, la matière est renouvelée même en cas de résultat négatif (non combustion).

Les seuils de sensibilité à la décharge électrostatique se situent sur une gamme comprise entre 0,14 mJ et 10 J. Dans le manuscrit, les valeurs « < 0,14 mJ » et/ou « < 0,21 mJ » peuvent être mentionnées et correspondent aux limites de l'appareillage : « < 0,21 mJ » est considérée comme une limite basse (au même titre que « < 0,14 mJ » en raison de la difficulté à faire générer l'étincelle pour une tension et capacité faibles). Concernant la valeur de référence de sensibilité à la décharge électrostatique, il n'existe pas, pour le moment, de valeur normée. Comme détaillé dans le Chapitre 1, la littérature actuelle se base sur l'énergie que le corps humain peut emmagasiner et possiblement décharger sur la matière énergétique. Si un nombre d'études conséquent met en évidence des valeurs d'énergie comprises entre 7 et 22 mJ [8-11], quelques études indiquent néanmoins des valeurs plus élevées pouvant atteindre 156 mJ [12-13]. Les différences entre ces seuils proviennent des choix de valeurs de capacités et de potentiels sélectionnés lors de la détermination de la mesure.

Dans le manuscrit, les composés présentant une valeur de sensibilité égale ou supérieure à 20 mJ seront considérés comme désensibilisés à une décharge provenant du corps humain. Au-delà de cette valeur, le risque de départ en combustion accidentel lors du transport ou de la manipulation par l'opérateur est fortement minimisé [8-11].

II.2. Tests de réactivités

II.2.a. Combustion flash

En mode non-confiné ou ouvert, les propriétés réactives ont été caractérisées à partir d'une combustion type « flash » [14]. Cette technique est couramment utilisée au laboratoire pour tester les propriétés réactives d'une nouvelle composition. Facile à mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de matière (10 mg), cette caractérisation permet de déterminer facilement la capacité d'allumage d'une composition énergétique et de décrire le phénomène de combustion : flash lumineux, crépitements, bruit fort ou étouffé, combustion complète, partielle ou extinction de la combustion...

Le principe de cette technique de combustion flash repose sur l'énergie délivrée par un flash optique équipé d'une lampe au Xénon. Lors du flash, la lumière, qui peut être considérée comme un flux de photons transportant une certaine énergie, traverse rapidement la matière énergétique déposée juste au-dessus.

D'un point de vue expérimental, la **Figure 8** montre le montage utilisé au laboratoire pour cette caractérisation.

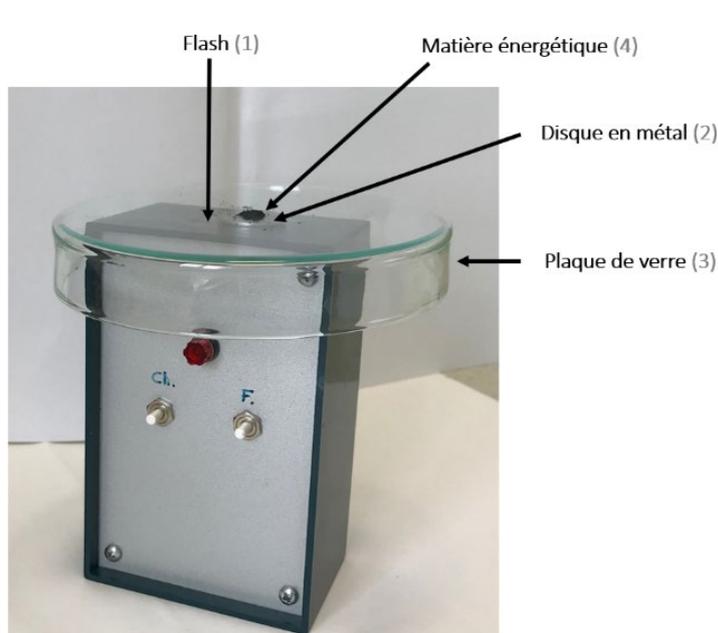


Figure 8 : Montage expérimental de la combustion flash. Les numéros indiquent leur positionnement en hauteur (le numéro 1 est l'élément se situant le plus bas et le 4 celui se trouvant le plus haut, au contact de l'air).

La matière énergétique est déposée sur une plaque en verre au-dessus d'un flash optique délivrant une énergie de $0,11 \text{ J/cm}^2$. Le flash est recouvert d'un disque en métal ayant une ouverture centrale de façon à concentrer le rayonnement lumineux uniquement sur la matière. Une caméra rapide

(Photron FASTCAM, 10 000 images par secondes) est placée devant l'installation afin d'enregistrer les réactions de combustion.

II.2.b. Tests en tubes

Les propriétés réactives, notamment les vitesses de combustion, ont été déterminées à partir de combustions en tubes (milieu confiné).

La matière énergétique pulvérulente est introduite par ajouts successifs (d'une masse d'environ 50 mg) dans un tube en polyméthacrylate de méthyle (PMMA, longueur = 15 cm et diamètre interne = 3 mm). Le tube est rempli sans tassement de la matière pour accroître la porosité et ainsi maximiser les vitesses de combustion [15]. À chaque ajout régulier de matière pulvérulente, le tube est pesé et la hauteur de matière mesurée afin de définir la densité sur l'ensemble du tube. Une densité constante sur toute la longueur du tube assure une combustion uniforme du mélange étudié.

Le tube rempli est placé dans une chambre de combustion fermée, ventilée et timbrée à 3 g d'explosif équivalent TNT (TriNitroToluène).

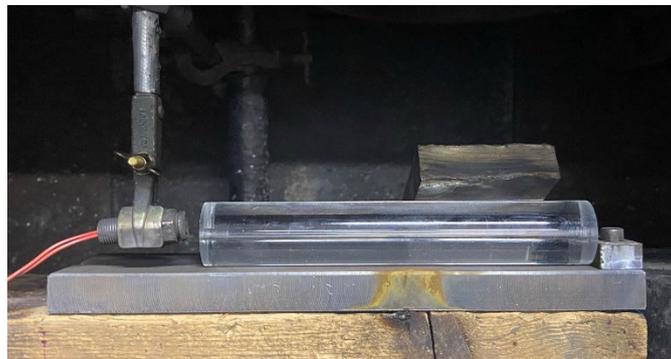


Figure 9 : Exemple de tube (vide) placé dans la chambre de combustion. L'allumeur est placé au dernier moment avant le tir.

Un allumeur électrique (type airbag) est rempli par deux couches successives de composition $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}$ et WO_3/Al [16-17] et est placé à 1 mm d'une des extrémités du tube afin de déclencher la combustion (**Figure 9**). L'allumeur réagit directement à l'impulsion électrique délivrée par l'opérateur par un système de déclenchement à distance. Une face vitrée de la chambre de combustion permet de réaliser l'enregistrement vidéo des combustions à l'aide d'une caméra à prise rapide (50 000 images, caméra identique à celle utilisée en II.2.a pour les combustions flash). La **Figure 10** permet de visualiser l'ensemble du dispositif utilisé pour les tests en tubes.



Figure 10 : Caisson de détonation timbré (pour résister à la détonation de 3 g d'équivalent TNT) avec la caméra rapide en place pour filmer un tir. Une vitre blindée est ajoutée avant le tir.

L'analyse de ces enregistrements vidéo permet de déterminer les vitesses de combustion en mesurant la distance de déplacement du front de flamme en fonction du temps de combustion. Ce temps est calculé à partir du nombre d'images nécessaires pour visualiser la combustion rapportée à la valeur du temps d'enregistrement d'une image.

De plus, à partir des images de vidéos de combustion, la signature lumineuse de la composition énergétique peut être étudiée. En effet, l'aspect lumineux des combustions peut varier selon la composition énergétique présente dans le tube. Le traitement d'images s'effectue avec le logiciel Gimp où le codage informatique des couleurs peut être défini (R, G, B). A partir de ces données, l'intensité lumineuse est calculée selon l'équation suivante [18] :

$$L = \frac{1}{2}(M + m) \quad (\text{Équation 9})$$

Avec L : la luminosité, M : la plus haute valeur entre R, G et B et m : la plus petite valeur en R, G et B. Si L est égal à 0, la luminosité est faible et donc la couleur majoritaire est noire. En revanche, pour L = 1, la luminosité est maximale et l'ensemble présente une couleur blanche.

II.2.c. Bombe calorimétrique

Pour caractériser la réaction pyrotechnique des matériaux énergétiques, il est possible de déterminer la chaleur d'explosion libérée par la combustion d'une formulation ou d'une substance pure.

Cette technique d'analyse permet d'étudier la chaleur d'explosion par la combustion complète de la matière énergétique afin de ne pas devoir apporter des correctifs liés à une décomposition partielle. Il est également nécessaire que cette réaction de combustion soit rapide et en une seule étape pour éviter, respectivement, les déperditions de chaleurs et les réactions secondaires. Une représentation de la bombe est donnée en **Figure 11**.



Figure 11 : Éléments de la bombe calorimétrique C62 de la marque IKA. Reprise de [19] avec des annotations personnelles du grain de poudre propulsive.

Le creuset en acier contenant l'échantillon à analyser est déposé au fond de la bombe. Cet échantillon est initié par un grain de poudre propulsive attaché à des électrodes par un fil métallique d'allumage. Un courant de forte intensité traverse ce fil ce qui permet de déclencher la combustion de la poudre. Une fois la bombe fermée, elle est placée dans le calorimètre contenant un réservoir d'eau. Lors de l'expérience, une élévation de la température du bain est notée correspondant à la combustion de la matière énergétique. Les énergies provenant du fil d'allumage (6,9 J/cm) et du grain de poudre (5021 J/g) sont retranchées à la chaleur mesurée pour obtenir au final la quantité de chaleur produite par la combustion.

Les mesures calorimétriques ont été effectuées sur un calorimètre C2000 de la marque IKA WERKE. La composition à analyser, pesée précisément à 1 g, est introduite dans une bombe C62 de marque IKA (**Figure 11**). L'étalonnage de l'appareil est réalisé à partir de l'explosif secondaire RDX.

Références bibliographiques

- [1] Brunauer S., Emmett PH, Teller E, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
- [2] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Impact Sensitivity Tests*, No. 4489 ed01, Brussels, Belgium, 1999, 1-26.
- [3] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Friction Sensitivity Tests*, No. 4487 ed02, Brussels, Belgium, 2009, 1-18.
- [4] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Electrostatic Discharge Sensitivity Tests*, No. 4490 ed01, Brussels, Belgium, 2001, 1-15.
- [5] United Nations (UN) Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*, Seventh revised edition, ST/SG/AC.10/11/Rev.7, New-York and Geneva, 2019.
- [6] Energetic Materials Testing & Assessment Policy Committee (EMTAP TESTING), *Manual of Tests, BAM Impact Test Method A*, Test No 43A, 2007, 1 (4).
- [7] Energetic Materials Testing & Assessment Policy Committee (EMTAP TESTING), *Manual of Tests, BAM Friction Test Method A*, Test No 44A, 2007, 1 (4).
- [8] Berger N., Denozière M., Gilet J-C., Guionnet D., Romat H., *Electricité statique*, INRS, ED 874, 2004.
- [9] Greason W.D., Electrostatic discharge characteristics for the human body and circuit pack, *J. Electrostat.*, 2003, 59, 285-300.
- [10] Moureaux P., Poyard J-L., *Phénomènes électrostatiques – Risques associés et prévention*, INRS, ED 6354, 2019.
- [11] Talawar M.B., Agrawal A.P., Wani D.S., Bansode M.K., Gore G.M., Primary explosives: electrostatic discharge ignition, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics, *J. Hazard Mater.*, 2006, 137 (2), 1074-1078.
- [12] Syndicat des Fabricants d'Explosifs de Pyrotechnie et d'Artifices (SFEPA), *Guide de Bonnes pratiques en Pyrotechnie*, 2015, version n° 2-B.
- [13] Siegert B., Comet M., Muller O., Pourroy G., Spitzer D., Reduced-Sensitivity Nanothermites Containing Manganese Oxide Filled Carbon Nanofibers, *J. Phys. Chem C*, 2010, 114 (46), 19562-19568.
- [14] Ohkura Y., Rao P., Zheng X., Flash ignition of Al nanoparticles: Mechanism and applications, *Combust. Flame*, 2011, 158 (12), 2544-2548.
- [15] Pantoya M.L., Granier J.J., Combustion Behaviour of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2005, 30 (1), 53-62.
- [16] Comet M., Schnell F., Pichot V., Mory J., Risse B., Spitzer D., Boron as Fuel for Ceramic Thermites, *Energy Fuels*, 2014, 28 (6), 4139-4148.
- [17] Pichot V., Comet M., Miesch J., Spitzer D., Nanodiamond for tuning the properties of energetic composites, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 300, 194-201.
- [18] Grapes M.D., Reeves R.V., Fezza K., Sun T., Densmore J.M., Sullivan K.T., In situ observations of reacting Al/Fe₂O₃ thermites: Relating dynamic particle size to macroscopic burn time, *Combust. Flame*, 2019, 201, 252-263.
- [19] <https://store.clarksonlab.com/3265000.aspx> (Octobre 2021)

Chapitre 3 :

La nanothermite Al/SnO_2
et les additifs choisis

Sommaire du chapitre

Introduction	73
I. La nanothermite Al/SnO₂	74
I.1. Les réactifs	74
I.1.1. Le métal réducteur : l'aluminium	74
I.1.2. Le composant oxydant : l'oxyde d'étain (IV)	76
I.2. La composition énergétique Al/SnO ₂	79
I.2.1. Informations sur la nanothermite Al/SnO ₂	79
I.2.2. Le protocole de formulation de la nanothermite Al/SnO ₂	81
I.2.3. Caractérisations physico-chimiques	82
II. Le comportement réactif de la nanothermite Al/SnO₂	85
II.1. En milieu ouvert.....	85
II.2. En milieu fermé.....	89
III. Les propriétés de sensibilités de la composition Al/SnO₂	95
III.1. Les sensibilités mécaniques	95
III.2. La sensibilité à la décharge électrostatique	97
IV. Les additifs sélectionnés	98
IV.1. Relèvement du seuil de sensibilité à la décharge électrostatique – Choix de l'additif	98
IV.2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	99
IV.2.1. Polyaniline (PAni)	101
IV.2.2. Polypyrrole (PPy).....	107
IV.2.3. Paramètres de synthèses sélectionnés	112
Conclusion	114
Références bibliographiques	115

Introduction

Ce chapitre décrit les matériaux qui ont été mis en jeu pour la formulation de la composition énergétique Al/SnO₂ ainsi que les additifs choisis pour atténuer les propriétés de sensibilités de cette composition.

La première partie est consacrée à l'étude de la composition énergétique Al/SnO₂. Les caractérisations physico-chimiques des réactifs et de la nanothermite sont détaillées tout comme le protocole de formulation de la nanothermite.

Les parties suivantes se focalisent, d'abord sur la réactivité de la composition (en milieu ouvert et fermé), puis sur les différents types de sensibilités (impact, friction et décharge électrostatique). La détermination de ces paramètres est essentielle pour mener à bien le projet de formulation de nanothermites réactives et désensibilisées. Ces données seront des références pour les compositions comportant un additif (Chapitres 4 et 5).

La dernière partie porte sur les additifs sélectionnés à savoir deux polymères conducteurs intrinsèques : la polyaniline et le polypyrrole.

I. La nanothermite Al/SnO₂

I.1. Les réactifs

I.1.1. Le métal réducteur : l'aluminium

L'aluminium, de symbole chimique Al, est un métal d'aspect gris métallisé. Ce métal solide possède une masse molaire de 26,98 g/mol et cristallise dans une structure cubique face centrée (cfc). Il est malléable et léger ($d = 2,69 \text{ g/cm}^3$). Les températures de fusion et d'évaporation sont déterminées, respectivement à 660 °C et 2519 °C [1]. L'aluminium est très fréquemment utilisé dans de nombreuses applications pour ses multiples propriétés : résistance mécanique et à la corrosion, de bonnes conductivités thermique (237 W/m.K) et électrique ($37,7 \times 10^6 \text{ S/m}$).

En présence de l'oxygène présent dans l'air ambiant, une réaction d'oxydation de l'aluminium (Al) en alumine (Al₂O₃) a lieu en surface, selon l'équation suivante :



Lors de cette réaction, l'énergie libérée de 1675 kJ/mol [2].

Une couche d'alumine recouvre naturellement la surface de l'aluminium afin de lui attribuer des propriétés de résistance à la corrosion. A titre d'illustration, pour une poudre d'aluminium de granulométrie nanométrique cette couche d'oxyde amorphe est de quelques nanomètres [3].

L'ensemble des compositions énergétiques étudiées lors de ces travaux de thèse ont été élaborées à partir d'un même lot de poudre d'aluminium de granulométrie nanométrique, de chez Intrinsic Materials Ltd (Royaume-Uni).

La microstructure de l'aluminium a été analysée par microscopies électroniques (**Figure 1**). La poudre d'aluminium présente des particules sphériques de taille submicronique (avec une taille moyenne de $139 \pm 80 \text{ nm}$). Quelques éléments rectangulaires sont visualisés, probablement issus de la fabrication de la poudre d'aluminium. Les images MET (**Figure 1 C et D**) mettent en évidence la présence de la couche d'alumine, mesurée à $3,88 \pm 0,3 \text{ nm}$ à la surface de l'aluminium. La surface spécifique de la poudre d'aluminium a été déterminée égale à $27 \text{ m}^2/\text{g}$ par physisorption d'azote à - 196 °C.

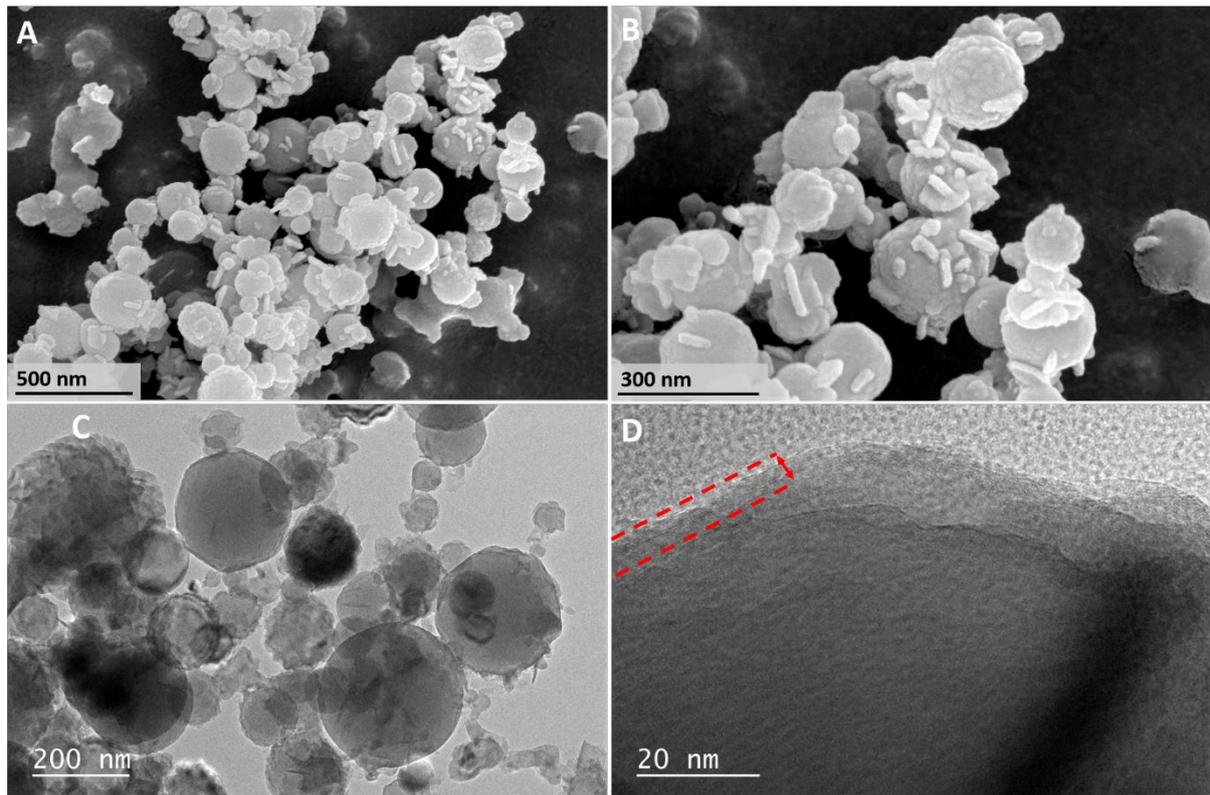


Figure 1 : Images de microscopies électroniques de la poudre d'aluminium : A et B sont des images MEB et C et D des images MET. La couche d'alumine est annotée en rouge.

La détermination de la teneur massique en aluminium pur de la poudre d'aluminium a été effectuée par une analyse thermogravimétrique sous atmosphère oxydante contrôlée (mélange Ar/O₂, 98/2). Elle est de 69,3 % selon la méthode décrite en Annexe 1.

La conductivité électrique de la poudre d'aluminium a également été caractérisée avec une valeur mesurée à $6,9 \times 10^{-8}$ S/cm. Cette faible valeur de conductivité s'explique par le caractère isolant de l'alumine se trouvant en surface de l'aluminium [4].

La structure cristalline de la poudre d'aluminium a été analysée par diffraction des rayons X (**Figure 2**). Les pics de diffraction de l'aluminium ont été indexés à partir de la base de données ICDD (fiche PDF 03-065-2869).

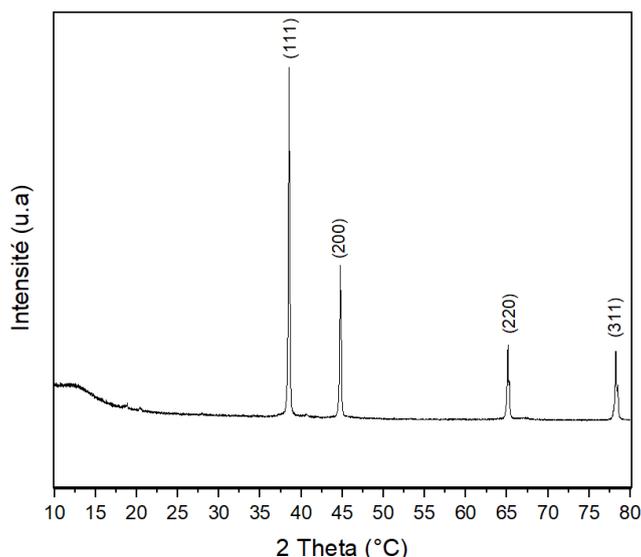


Figure 2 : Diffractogramme RX de la poudre d'aluminium. L'indexation est réalisée à partir de la fiche PDF 03-065-2869.

I.1.2. Le composant oxydant : l'oxyde d'étain (IV)

L'oxyde d'étain (IV) ou dioxyde d'étain, de formule chimique SnO₂, est un composé de couleur blanc. Ce composé chimique possède une masse molaire de 150,71 g/mol et cristallise dans une structure de type rutile (quadratique P). Il présente une densité de 6,95 g/cm³ et une stabilité thermique avec un haut point de fusion (1630 °C). Parmi les propriétés physico-chimiques, le dioxyde d'étain est insoluble dans les solvants et est très difficilement attaqué par les bases et acides forts. Ce matériau céramique est également un semi-conducteur de type n à déficit d'oxygène. C'est pour ces diverses propriétés que le dioxyde d'étain fait l'objet de nombreuses études dans des domaines variés (catalyse hétérogène [5], électrochimie [6], capteurs de gaz [7] ...).

Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux poudres de dioxyde d'étain ont été utilisées provenant de deux fournisseurs différents : Sigma Aldrich (États-Unis) et Alfa Aesar (États-Unis). Les deux échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et montrent des particules ayant un facteur de forme proche de l'unité (un peu plus facettées pour le produit de chez Alfa Aesar) et des distributions en taille de particules en dessous du micromètre (**Figure 3**). À partir des images MEB, une analyse statique est réalisée sur chacun des dioxydes d'étain sur des échantillons de 502 particules. Les particules de SnO₂ du fournisseur Sigma Aldrich, notées SnO₂ SA, présentent une répartition en taille comprise entre 17 et 148 nm ($d_{\text{moyen}} = 40$ nm) avec une distribution monodisperse. Pour celles de chez Alfa Aesar, notées SnO₂ AA, la répartition en taille de particules est plus large, comprise entre 29 et 357 nm ($d_{\text{moyen}} = 83$ nm).

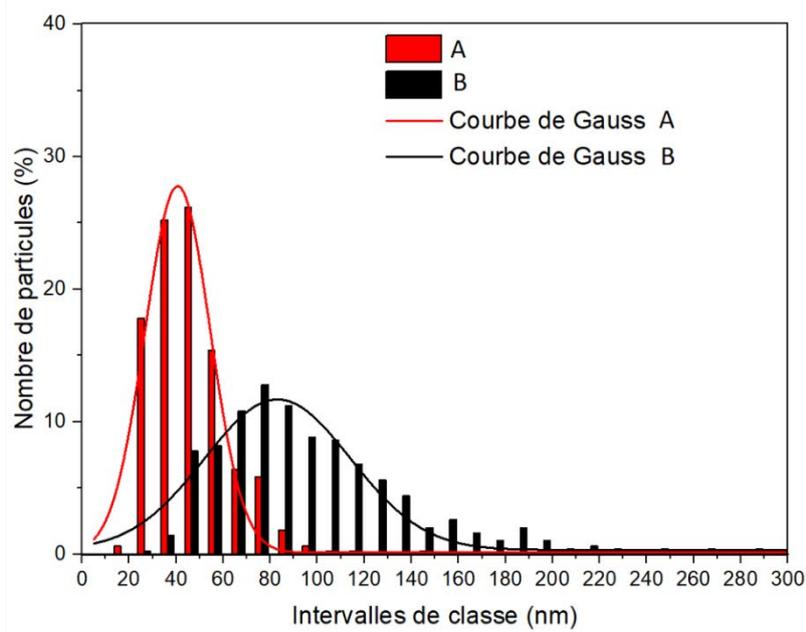
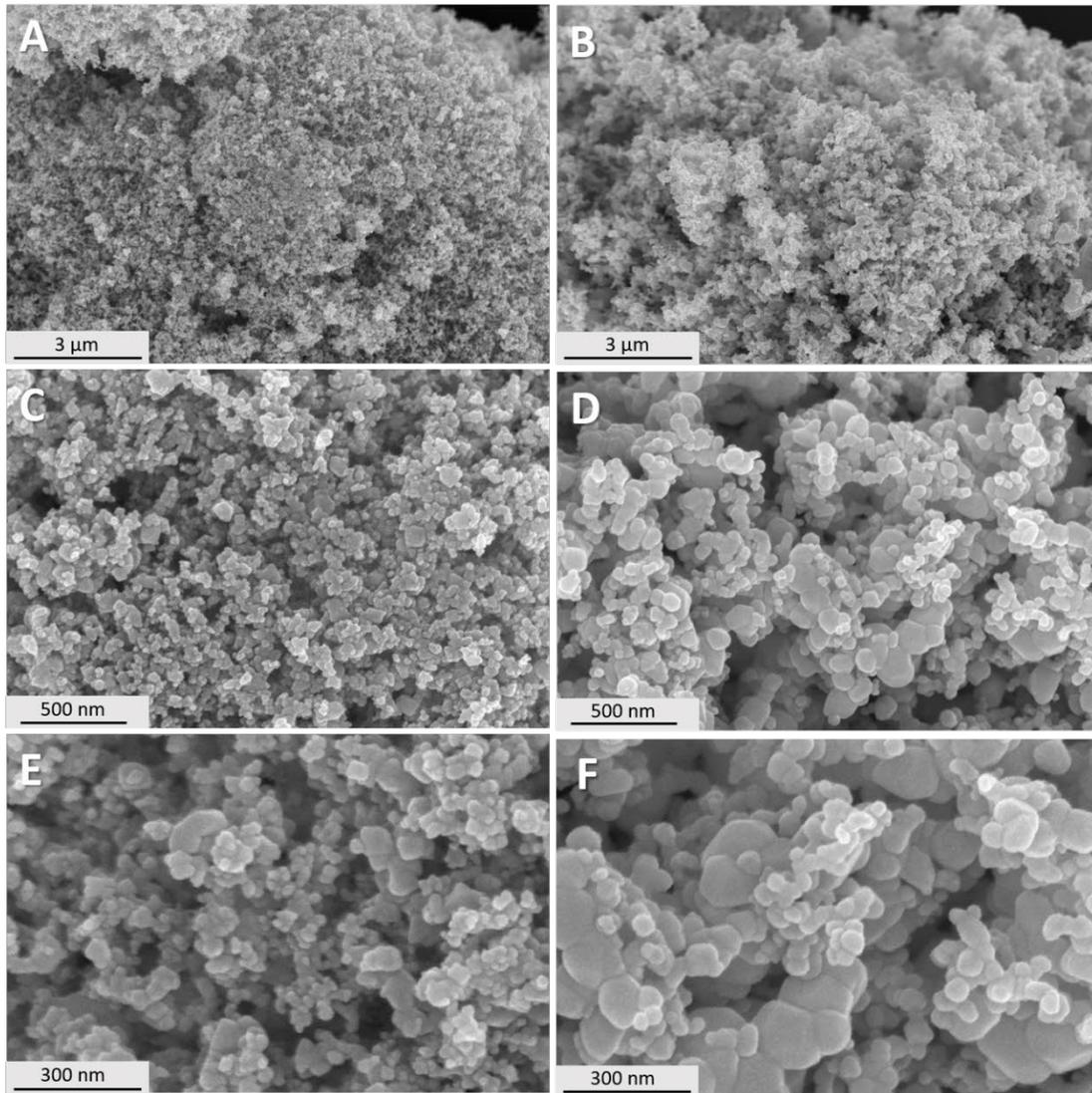


Figure 3 : Images MEB de SnO₂ SA (A, C, E) et SnO₂ AA (B, D, F). L'analyse statistique de la granulométrie des deux échantillons de SnO₂ SA (A) et AA (B) est donnée et les courbes de Gauss ont été tracées.

Le **Tableau 1** rassemble quelques caractéristiques de ces deux oxydes. La différence de distribution granulométrique entre les deux oxydes choisis est confirmée par la mesure d'adsorption d'azote, réalisée à 77 K, qui montre une plus grande surface spécifique pour les tailles de particules les plus petites. Par analyse thermogravimétrique, la perte en masse enregistrée est plus importante pour SnO₂ SA que pour SnO₂ AA. Ceci est en adéquation avec la granulométrie plus faible pour SnO₂ SA : à masse équivalente la poudre nanométrique présente une plus grande surface spécifique, et, de ce fait, un plus grand nombre de molécules peut s'accrocher entraînant dès lors une perte en masse plus importante durant une opération thermogravimétrique. De plus, l'oxyde d'étain (IV) présentant la granulométrie la plus faible (SnO₂ SA) montre une conductivité électrique plus forte (2 ordres de grandeurs) que SnO₂ AA et ceci à compaction équivalente. D'après la littérature [8], l'augmentation de la conductivité est constatée lors d'une diminution de la taille des cristallites en raison de faibles valeurs de résistance et capacité dans ce cas. Ceci est en accord avec une conductivité plus forte pour SnO₂ SA présentant des tailles de cristallites faibles de l'ordre de 21 nm contre 47 nm pour SnO₂ AA.

Tableau 1 : Caractéristiques des deux oxydes utilisés lors de cette thèse. L'ATG est effectuée entre 20 et 1000 °C.

	S_{BET} (m ² /g)	ATG (% en masse)	Conductivité électrique (S/cm)
SnO₂ SA	26	- 1,00	1,47 x 10 ⁻⁵ (d _{apparente} = 0,46 g/cm ³)
SnO₂ AA	8	- 0,29	1,50 x 10 ⁻⁷ (d _{apparente} = 0,48 g/cm ³)

La cristallinité des oxydes SnO₂ a été vérifiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont présentés en **Figure 4**. L'ensemble des pics de diffraction des deux oxydes sont en accord avec la base de données ICDD (fiche PDF 41-1445).

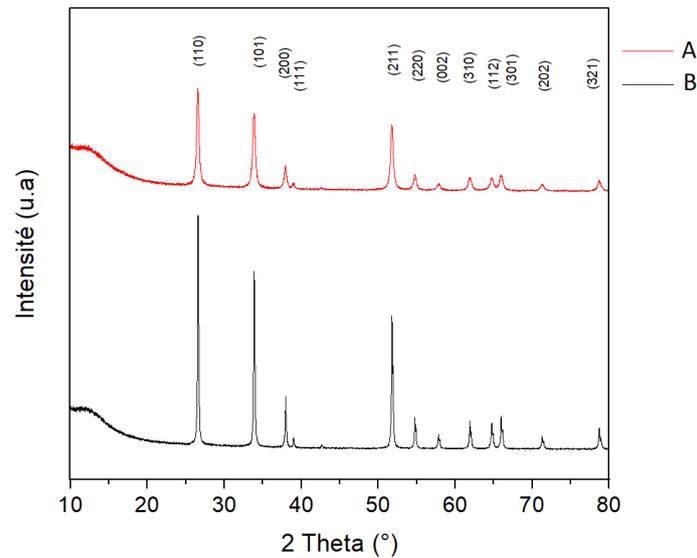


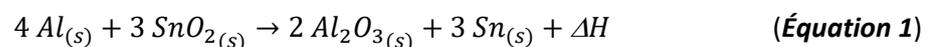
Figure 4 : Diffractogrammes RX des deux lots d'oxyde d'étain (IV) utilisés au cours de l'étude : A pour SnO₂ SA et B pour SnO₂ AA. L'indexation est réalisée à partir de la fiche PDF 41-1445.

D'un point de vue expérimental, le lot SnO₂ SA a été employé pour la formulation des nanothermites enrichies en polymère conducteur polyaniline alors que le lot SnO₂ AA a été réservé pour l'addition du polymère conducteur polypyrrole.

I.2. La composition énergétique Al/SnO₂

I.2.1. Informations sur la nanothermite Al/SnO₂

La composition énergétique étudiée lors de ces travaux de thèse est la nanothermite Al/SnO₂. La réaction d'oxydo-réduction ayant lieu entre l'aluminium et le dioxyde d'étain (IV) s'écrit sous la forme :



Cette réaction produit de l'alumine (Al₂O₃), de l'étain métallique (Sn) et dégage une importante quantité de chaleur (ΔH) égale à - 2,87 kJ/g (ou - 9,91 kJ/cm³) [9]. Lors de la réaction d'aluminothermie, la température adiabatique de flamme est de 2602 °C. La quantité de gaz émise lors de la réaction est estimée à 0,34 g de gaz par gramme de thermitte. Les travaux de Sullivan *et al.* [10] ont mis en évidence cette émission gazeuse à partir d'un mélange stœchiométrique d'aluminium et de dioxyde d'étain de granulométrie nanométrique. Une vive pressurisation est déterminée après allumage correspondant à la décomposition de l'oxydant SnO₂. L'identification de ces espèces gazeuses est possible à partir de simulations thermodynamiques menées sur les changements de phases et/ou décompositions par le

logiciel NASA CEA (Chemical Equilibrium Calculation). Ces calculs effectués à température et pression constantes montrent que le dioxyde d'étain (IV) se décompose simultanément en deux espèces gazeuses d'oxyde d'étain (II) (SnO) et d'oxygène (O₂) [11].

La première publication concernant la composition aluminium/dioxyde d'étain est celle de Ferguson et *al.* en 2005 [12]. La thermitte a été synthétisée par une technique ALD (de l'anglais Atomic Layer Deposition) pour obtenir une structure liant intimement les deux réactifs. Les auteurs mettent en évidence une plus forte réactivité (non quantifiée) en milieu ouvert de la thermitte par rapport à l'aluminium seul, avec un intense flash lumineux dès 0,07 s contre 0,97 s dans le cas de l'aluminium. Qin et *al.* [13] ont repris ce procédé et ont proposé une structure cœur-coquille entre l'aluminium et le dioxyde d'étain. Les durées de combustions sont influencées par la répartition des réactifs de la nanothermitte : une organisation structurée entre les réactifs donne lieu à des durées plus courtes, de l'ordre de 19 ms contrairement à un mélange physique aluminium-dioxyde d'étain dont la durée est égale à 106 ms. Les auteurs indiquent que la réduction des distances métal-oxyde par cette structure permet d'avoir un temps de réaction plus faible. L'optimisation du rapport d'équivalence a également été mentionnée comme un point important lors de cette réaction d'aluminothermie.

Ce paramètre a notamment été étudié par Gibot et *al.* [14]. La caractérisation de la réactivité en milieu confiné de la nanothermitte Al/SnO₂ a montré que les vitesses de propagation du front de flamme dépendent du rapport d'équivalence comme le montre la **Figure 5**.

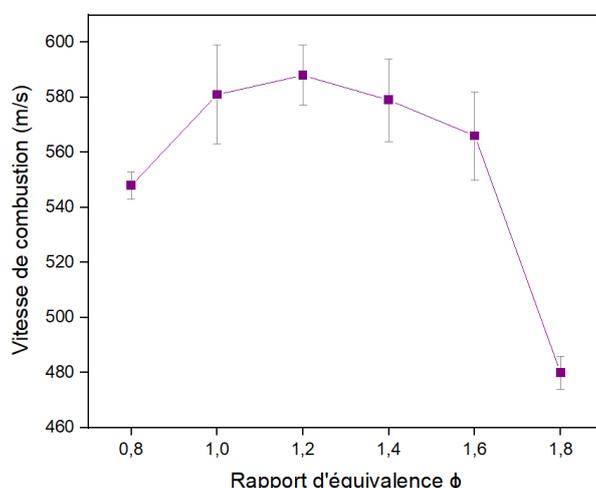


Figure 5 : Évolution de la vitesse de combustion en fonction du rapport d'équivalence de la composition Al/SnO₂ pour des densités théoriques maximales équivalentes (< 10 %). Données issues de [14].

D'après la **Figure 5**, la vitesse la plus élevée est mesurée à 588 ± 11 m/s, pour un rapport en léger excès de métal ($\phi = 1,2$), comme c'est le cas pour d'autres compositions énergétiques [15]. Un sous dosage ou, dans le cas contraire, un surdosage de métal influence la cinétique avec des vitesses chutant à 548 ± 5 m/s pour $\phi = 0,8$ (- 6,8 %) et 480 ± 6 m/s pour $\phi = 1,8$ (- 18,4 %). De plus, les auteurs ont déterminé les propriétés de sensibilités de la formulation Al/SnO₂ face à de diverses sollicitations extérieures. La nanothermitte Al/SnO₂ ne présente pas de sensibilité vis-à-vis de la sollicitation à l'impact (> 49,6 J),

bien au-dessus de la norme recommandée pour le transport sur voie publique fixé à 2 J [16-17]. Concernant la sensibilité à la friction, cette nanothermite est considérée comme légèrement sensible d'après Piercey et *al.* [18] avec une valeur de 216 N mais reste transportable selon la réglementation en vigueur (80 N) [16,19]. Néanmoins, cette composition est extrêmement sensible à la décharge électrostatique avec une valeur seuil très faible (0,14 mJ) comme c'est le cas généralement pour les nanothermites (inférieure au millijoule [20-22]). La valeur de sensibilité étant bien inférieure à la capacité de décharge du corps humain (7 - 20 mJ [23-26]), la manipulation et le transport de cette composition représente un risque.

Ces différentes études relèvent le fort potentiel de la composition Al/SnO₂ avec comme avantages, des émissions de gaz importantes, des propriétés de réactivités intéressantes et une insensibilité aux sollicitations mécaniques. Ces performances pourraient être avantageuses pour des applications qui nécessitent des apports rapides de gaz (micropropulsion ...) ou même pour de la nano-soudure (possible grâce à une température de fusion basse de l'étain (231 °C)). Toutefois, pour un usage sans restriction, il est impératif d'apporter une solution pour désensibiliser cette composition énergétique à la décharge électrostatique.

1.2.2. Le protocole de formulation de la nanothermite Al/SnO₂

Pour la préparation de nanothermites Al/SnO₂, le rapport d'équivalence (ϕ , **Équation 2**) a été fixé à 1,2. Ce rapport massique correspond, d'après les travaux de Gibot et *al.* [14], à la composition énergétique montrant la meilleure réactivité notamment en matière de vitesse de combustion.

$$\phi = \frac{(m_{Al}/m_{SnO_2})_{\text{expérimental}}}{(m_{Al}/m_{SnO_2})_{\text{théorique}}} = 1,2 \quad (\text{Équation 2})$$

Le mélange entre les réactifs s'effectue en milieu liquide pour obtenir une bonne homogénéité. Un précédent travail de thèse a permis de mettre en évidence que l'acétonitrile est un solvant de choix pour les nanothermites [27]. Solvant polaire, il permet d'éviter les amas de particules pour garder une bonne dispersion du mélange.

La **Figure 6** illustre la préparation de la composition énergétique.

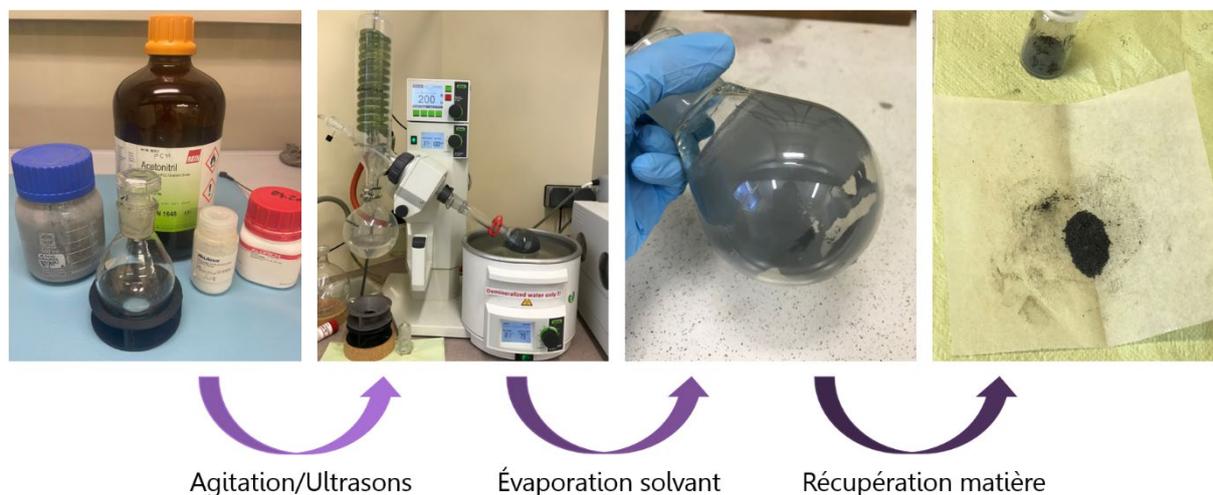


Figure 6 : Étapes d'élaboration d'une nanothermite.

À titre d'exemple pour la préparation de 100 mg de nanothermite Al/SnO₂ ($\phi = 1,2$), 29,05 mg d'aluminium (Al) et 70,95 mg d'oxyde d'étain (IV, SnO₂) sont introduits dans un ballon de 100 mL, auquel est ajouté 50 mL d'acétonitrile (CH₃CN). Le milieu réactionnel est agité à 300 RPM (Rotations Par Minute) pendant une heure, entrecoupé de 5 minutes d'ultrasons toutes les 30 minutes. Après agitation, le solvant est évaporé par le biais d'un évaporateur rotatif sous une agitation constante (100 RPM). Progressivement, la pression dans le système ballon-évaporateur rotatif est diminuée jusqu'à atteindre 200 mbar. Dès lors, le ballon est en partie immergé dans un bain thermostaté à 80 °C. Lorsque tout le solvant est évaporé, le ballon contenant la matière énergétique est placé dans une étuve pyrotechnique pour séchage pendant 4 heures à 80 °C.

La composition énergétique est ensuite récupérée avec précaution et stockée dans un récipient conducteur pour éviter tout départ accidentel, notamment par décharge électrostatique.

1.2.3. Caractérisations physico-chimiques

Les compositions Al/SnO₂ ($\phi = 1,2$), préparées avec les deux lots de SnO₂ (SA et AA), ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (**Figure 7**).

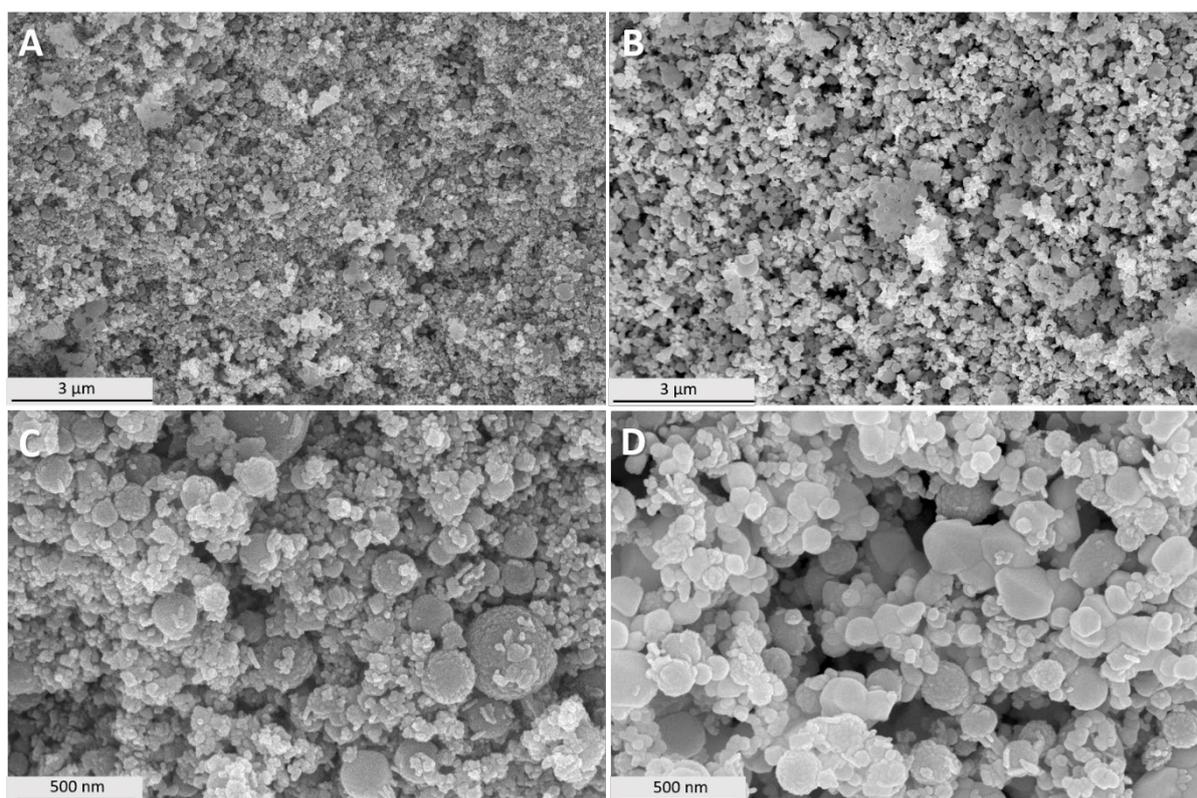


Figure 7 : Images MEB des nanothermites : A, C pour Al/SnO₂ SA et B, D pour Al/SnO₂ AA.

D'après la **Figure 7 (A B)**, à faible grandissement, les deux compositions semblent homogènes : les populations de particules d'oxydes et d'aluminium sont bien mélangées et il est difficile à ce grandissement de discerner les différents réactifs. Toutefois, à plus haut grandissement (**Figure 7 C D**), le métal Al et l'oxydant SnO₂ peuvent être distingués notamment à partir de leurs tailles respectives. Pour Al/SnO₂ AA, les particules d'oxydes sont facettées et ont une taille du même ordre de grandeur que les particules d'aluminium présentant pour leur part une morphologie très sphérique (**Figure 7 B D**) alors que pour la seconde composition (Al/SnO₂ SA, **Figure 7 A C**) l'oxyde montre une granulométrie plus fine comparée aux particules d'aluminium. Le protocole de préparation suivi permet, pour les deux systèmes, d'obtenir une répartition homogène des réactifs.

Les structures cristallographiques des compositions énergétiques ont été analysées par diffraction des rayons X (**Figure 8**). Les pics de diffraction appartenant au dioxyde d'étain et à l'aluminium sont présents dans les deux nanothermites, selon la base de données ICDD (fiche PDF 41-1445 pour SnO₂ et 03-065-2869 pour Al). La formulation des nanothermites ne modifie pas les propriétés structurales des réactifs. À noter que la large bande de diffraction à 2 θ égal 16 ° correspond au support en poly(méthacrylate de méthyle) utilisé lors de l'analyse.

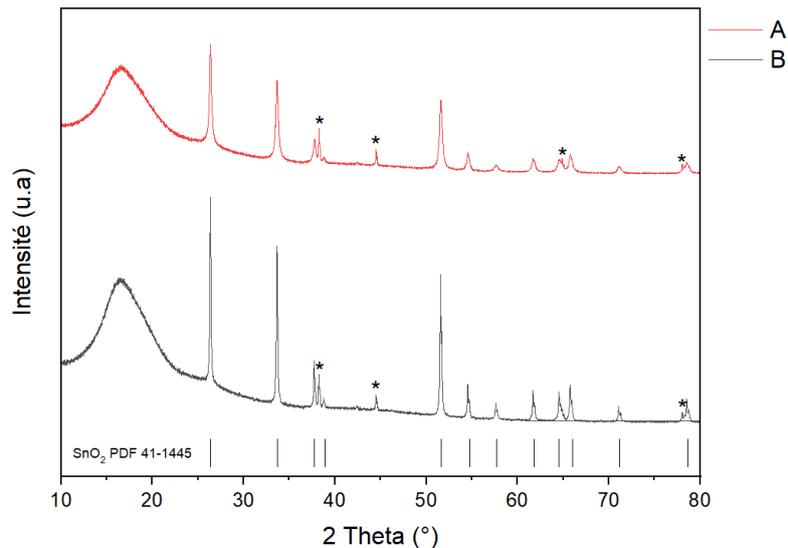


Figure 8 : Diffractogrammes RX des deux nanothermites : A pour Al/SnO₂ SA et B pour Al/SnO₂ AA. L'indexation de l'oxyde d'étain (IV) est réalisée à partir de la fiche PDF 41-1445 et celle de l'aluminium, annoté « * » selon la fiche PDF 03-065-2869.

Concernant les propriétés électriques des deux compositions énergétiques Al/SnO₂, la conductivité a été déterminée égale à $2,22 \times 10^{-5}$ S/cm pour Al/SnO₂ SA et $6,16 \times 10^{-7}$ S/cm pour Al/SnO₂ AA (avec des densités apparentes de $0,37 \text{ g/cm}^3$ et $0,49 \text{ g/cm}^3$ respectivement). Ces valeurs de conductivité électriques des nanothermites formulées sont relativement faibles et caractéristiques de milieux isolants. La différence relevée entre ces deux compositions peut s'expliquer par la différence initiale de conductivité électrique des dioxydes d'étain puisque la poudre d'aluminium est identique pour les deux compositions et présente un caractère isolant ($\sigma = 6,9 \times 10^{-8}$ S/cm). Les valeurs de conductivité électriques des dioxydes d'étain montrent des valeurs différentes. Pour rappel, ces valeurs sont égales à $1,47 \times 10^{-5}$ S/cm pour SnO₂ SA et $1,50 \times 10^{-7}$ S/cm pour SnO₂ AA. Lors de la mesure de conductivité électrique des compositions énergétiques (à partir de ces oxydes) les ordres de grandeurs mesurés reflètent bien ceux relevés pour les oxydes : avec $2,22 \times 10^{-5}$ S/cm pour Al/SnO₂ SA et $6,16 \times 10^{-7}$ S/cm pour Al/SnO₂ AA. Ceci témoigne bien de l'influence de la conductivité électrique de l'oxyde sur celle de la nanothermite formulée.

II. Le comportement réactif de la nanothermite Al/SnO₂

II.1. En milieu ouvert

La réactivité de la nanothermite Al/SnO₂ ($\phi = 1,2$) est d'abord évaluée en milieu ouvert grâce à un allumage par flash optique [28]. La **Figure 9** illustre les réactions de combustions des deux nanothermites Al/SnO₂ SA et Al/SnO₂ AA. Les images sont issues des enregistrements vidéo obtenus par caméra rapide (10000 images par seconde).



Figure 9 : Images de combustion par allumage optique des mélanges énergétiques (A) Al/SnO₂ SA et (B) Al/SnO₂ AA. L'intervalle de temps entre chaque image est de 0,5 ms.

Les réactions d'aluminothermie démarrent dans des temps relativement courts après le déclenchement de l'allumeur optique. Pour les deux compositions, les réactions de combustion sont complètes ; à savoir que l'ensemble de la matière a réagi.

Les images de combustion mettent en évidence, quelle que soit la composition, un panache de fumée important. L'importante émission de gaz provient de la nature de l'oxyde d'étain (IV) capable de générer les gaz oxygène et oxyde d'étain SnO. Des tons pourpres sont remarqués indiquant les températures de flamme élevées estimées entre 3500 et 3750 °C [29-30]. Comme attendu, les phénomènes de combustion sont très rapides et sont visualisés sur seulement 34 et 46 images (± 1 image) pour les compositions Al/SnO₂ SA et Al/SnO₂ AA, respectivement. Les temps de combustions sont donc déterminés à $3,4 \pm 0,1$ ms pour Al/SnO₂ SA et $4,6 \pm 0,1$ ms pour Al/SnO₂ AA à partir des enregistrements complets des vidéos de combustion. Cette analyse montre que la réactivité est plus importante dans le cas de l'utilisation de l'oxyde d'étain à surface spécifique élevée et de granulométrie plus faible (Al/SnO₂ SA). En effet, la granulométrie des constituants est un facteur important pour l'étude des propriétés réactives. L'emploi de deux constituants (métal et oxyde) ayant de faibles granulométries est avantageux en raison d'une homogénéité accrue du mélange qui conduit à une augmentation de contacts possibles entre le métal et l'oxyde [21]. L'utilisation d'un oxyde (SnO₂ SA) à surface spécifique élevée ($S_{BET} = 26 \text{ m}^2/\text{g}$) est d'autant plus favorable à un fort nombre de points de contact possibles entre le métal et l'oxyde. Ainsi le chemin de diffusion de l'espèce oxygène pour

passer de l'oxydant au métal est réduit. Il est alors plus facile d'activer la réaction d'aluminothermie, d'où un temps de combustion faible. La réactivité est également plus forte dans ce cas car de nombreux points chauds sont générés au niveau des multiples points de contact métal-oxyde.

La **Figure 10 A** montre une photographie de la lame de verre après combustion du mélange énergétique Al/SnO₂ SA. La caractérisation des résidus de combustion, par diffraction des rayons X (**Figure 10 B**), indique que le dépôt correspond à la fois à de l'alumine gamma (γ -Al₂O₃) et de l'étain pur (Sn) comme suggéré par l'**Équation 1** d'aluminothermie.

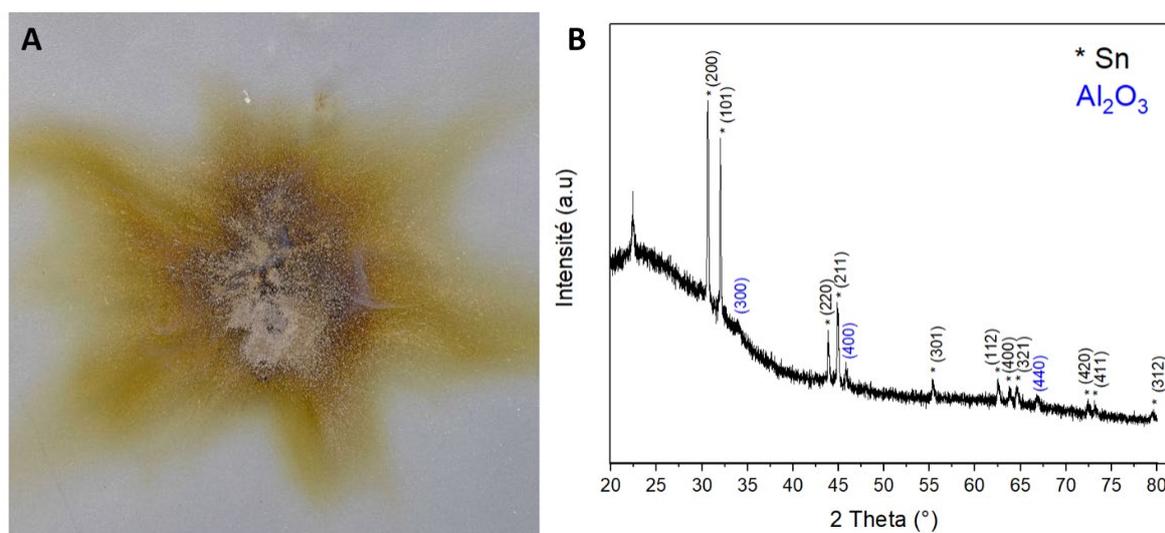


Figure 10 : A) Photographie de la lame de verre où la combustion flash d'Al/SnO₂ SA a été réalisée. B) Diffractogramme RX des résidus de combustion observés sur la lame de verre (pic à 22,42° correspondant à la silice) et indexations à partir des cartes PDF de l'étain (01-089-4898) et de l'alumine (γ -Al₂O₃, 00-002-1421).

Les résidus de combustion ont également été caractérisés par microscopie électronique à balayage (**Figure 11**). Des particules microniques agrégées montrant une surface granuleuse sont visibles à faible grossissement (**Figure 11 A**). Cette surface peut être décrite comme un amoncellement de nanoparticules de taille moyenne déterminée à 54 ± 1 nm par une analyse statistique sur 507 particules (**Figure 11 B C**). Ces particules présentent une morphologie sphérique et certaines semblent s'agréger pour former des structures de morphologie plus ovoïde (similaire à un produit obtenu lors d'un phénomène de frittage).

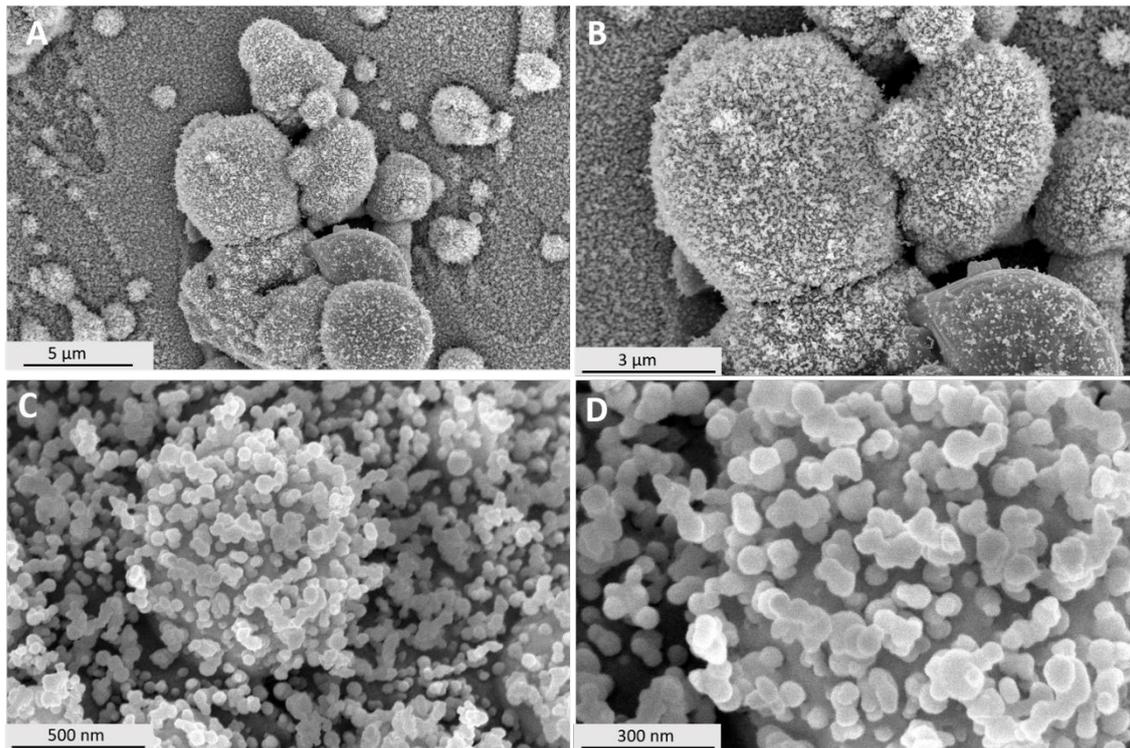


Figure 11 : Images MEB des résidus de combustions de la nanothermite Al/SnO₂ SA.

Afin d'identifier la structure des produits de combustion, une analyse en microscopie électronique en transmission (MET) avec cartographie des éléments par énergie dispersive de rayons X (EDX) a été entreprise (**Figure 12**).

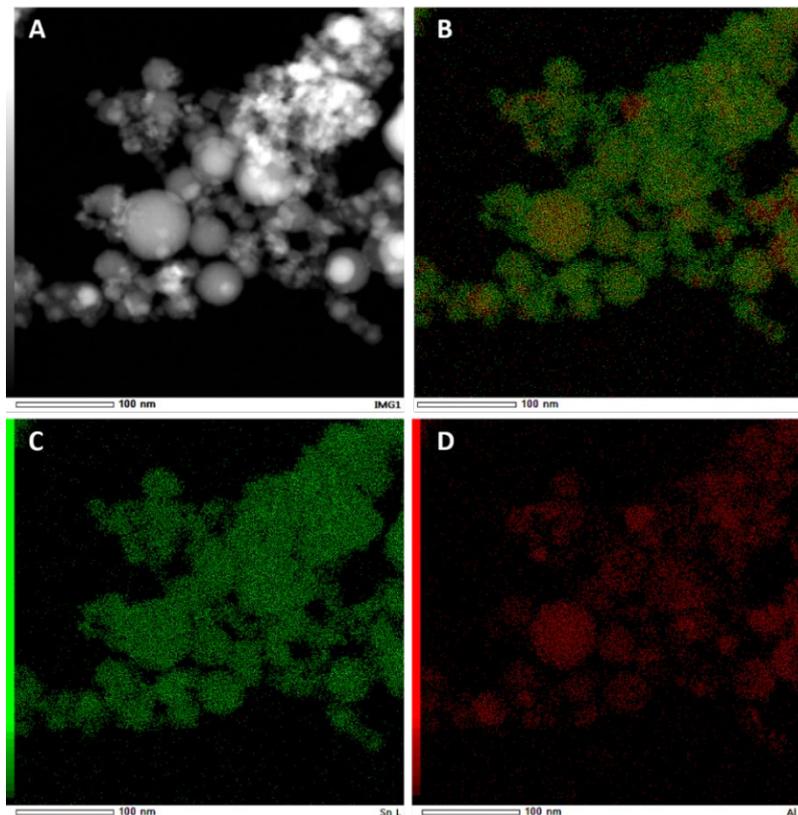


Figure 12 :

A : Image MET des résidus de combustion de la nanothermite Al/SnO₂ SA.

B : Analyse EDX à partir de l'image A.

C : Cartographie de l'élément étain (Sn).

D : Cartographie de l'élément aluminium (Al).

D'après la **Figure 12 B**, la répartition des éléments chimiques aluminium (Al, **Figure 12 C**) et étain (Sn, **Figure 12 D**) est homogène dans l'échantillon. Il semblerait toutefois que l'étain se situe en surface des particules de grandes tailles (**Figure 12 B**) qui pourraient alors être assimilées à des particules riches en aluminium (Al₂O₃). Pour expliquer ce résultat, une hypothèse possible pourrait provenir du mécanisme de propagation de combustion de la nanothermite. En effet, lors de la combustion plusieurs phénomènes ont lieu de manière simultanée, à savoir : l'oxydation de l'aluminium (Al) en alumine (Al₂O₃), la décomposition du dioxyde d'étain en espèces gazeuses (SnO, O₂ [10]) mais également la vaporisation de l'étain dont la température d'ébullition est la même que la température adiabatique de flamme de la réaction d'aluminothermie (2 602 °C). Dès lors, au cours du refroidissement, l'étain est susceptible de se condenser à la surface de particules qui se seraient solidifiées plus tôt au cours de la réaction, comme les particules d'alumine. En effet, l'alumine présente des températures de fusion et de vaporisation de 2050 °C et 2980 °C, respectivement, ce qui suggère que l'alumine ne peut exister qu'à l'état liquide « au plus fort » de la réaction. C'est pourquoi, l'étain pur serait détecté en surface des particules d'alumine.

Des analyses thermiques obtenues par DSC en creuset ouvert ont été effectuées sur les compositions Al/SnO₂. Ces mesures sont effectuées selon une montée en température de 10 °C/min et dans une atmosphère inerte (argon = 100 mL/min). Ce type de caractérisation peut apporter des informations sur les phénomènes pouvant intervenir en milieu ouvert.

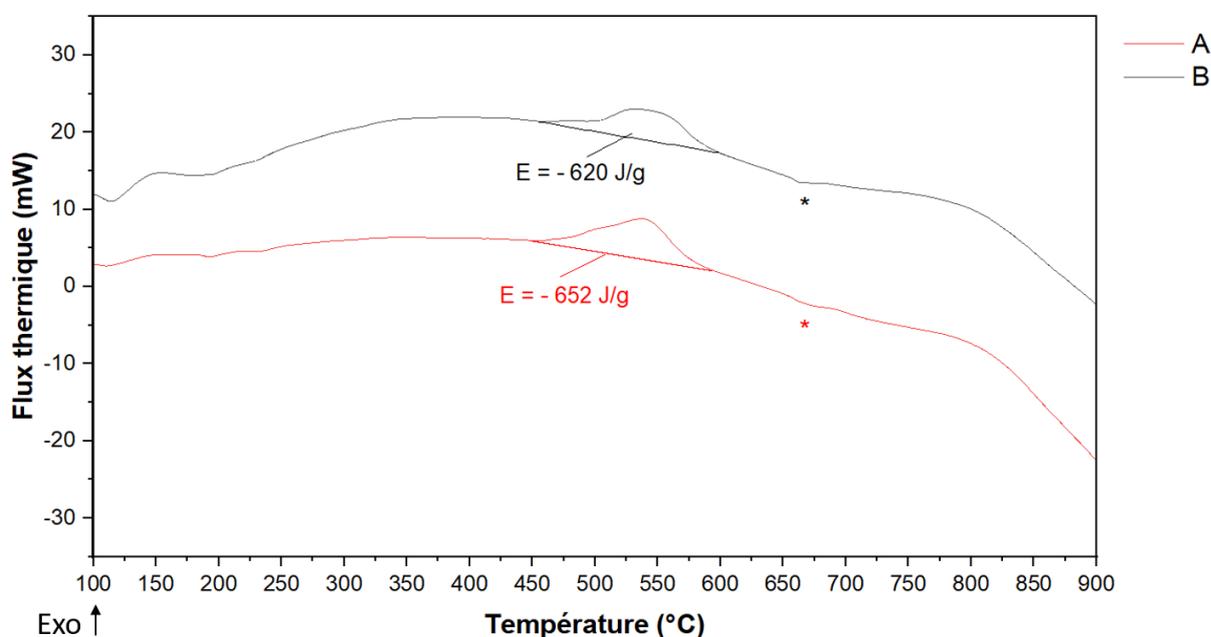


Figure 13 : Courbes d'analyses DSC pour les compositions énergétiques binaires Al/SnO₂ SA (A) et Al/SnO₂ AA (B). L'annotation « * » permet de caractériser l'endotherme lié à la fusion de l'aluminium.

D'après la **Figure 13**, les nanothermites binaires montrent un phénomène exothermique autour de 500 °C puis un très léger endotherme vers 660 °C. Au vu des données thermodynamiques de l'aluminium, il apparaît que l'endotherme correspond à la fusion de l'aluminium ($T_f = 660^\circ\text{C}$). Concernant le phénomène exothermique, il s'agit de la réaction d'aluminothermie [31]. Cette réaction s'effectue en amont de la fusion du métal conduisant à l'hypothèse suivante : dans les conditions d'analyses thermiques choisies, la réaction entre l'aluminium et l'oxyde suit un mécanisme de diffusion solide-solide (Al-SnO₂), avant leur changement de phases [31-32]. C'est pourquoi l'endotherme de fusion de l'aluminium est très léger (**Figure 13**) car il n'est attribué qu'aux particules n'ayant pas réagi précédemment. Les deux systèmes Al/SnO₂ AA et Al/SnO₂ SA sont comparés au niveau de leur pic exothermique. Les énergies libérées de ces systèmes sont semblables, à savoir - 652 J/g pour Al/SnO₂ SA (**Figure 13 A**) et - 620 J/g pour Al/SnO₂ AA (**Figure 13 B**) ce qui est cohérent comme il s'agit de la même réaction d'aluminothermie. Cependant, des différences peuvent être notées au niveau des températures onset et de crête. Les températures relevées sont plus faibles pour la nanothermite Al/SnO₂ SA ($T_{\text{onset}} = 477^\circ\text{C}$, $T_{\text{crête}} = 540^\circ\text{C}$) que pour la nanothermite Al/SnO₂ AA ($T_{\text{onset}} = 496^\circ\text{C}$, $T_{\text{crête}} = 548^\circ\text{C}$). La plus fine granulométrie et la haute surface spécifique de l'oxyde SnO₂ SA permettent d'augmenter le nombre de contacts possibles entre l'aluminium et l'oxyde entraînant un délai d'allumage plus court. C'est pourquoi la température liée à la réaction s'abaisse pour un système de granulométrie plus faible comme c'est le cas ici pour Al/SnO₂ SA.

II.2. En milieu fermé

Les propriétés réactives de la composition énergétique Al/SnO₂ ont été étudiées à l'aide de tests de combustion en tube. Ces tests, ayant lieu en milieu confiné, permettent la détermination de la vitesse de combustion.

Comme détaillé dans le Chapitre 2, le remplissage du tube s'effectue selon des ajouts contrôlés et successifs de matière énergétique (d'une masse approximative de 50 mg). Aucun tassement n'est réalisé afin de se situer dans un milieu suffisamment poreux, pour faciliter les transferts thermiques, autrement dit pour une densité théorique maximale inférieure à 20 % [33]. La densité de chaque chargement est calculée afin d'assurer une densité constante sur l'ensemble du tube. Il est possible de tracer la courbe représentative de la densité de chargement (**Figure 14**).

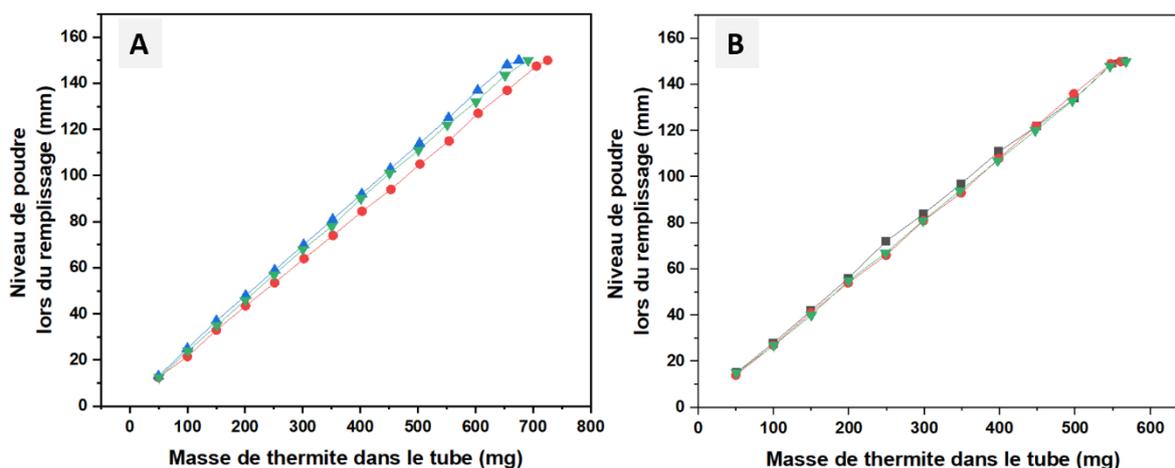


Figure 14 : Évolution de la densité de chargement (niveau de matière pulvérulente lors du remplissage en fonction de la masse de thermité ajoutée) pour Al/SnO₂ SA (A) et Al/SnO₂ AA (B). Chaque série de points correspond à un tube.

Plusieurs tubes sont remplis afin de pouvoir moyenner la vitesse de combustion. D'après la **Figure 14**, le remplissage des différents tubes est reproductible et présente une linéarité de la hauteur de remplissage en fonction des ajouts de matière énergétique quelle que soit la composition thermité Al/SnO₂ ($r^2 = 0,9997$ pour Al/SnO₂ SA et $r^2 = 0,9992$ pour Al/SnO₂ AA). Les densités moyennes de chargement, calculées à partir de trois tubes, sont déterminées à 0,657 g/cm³ ($\sigma = 0,023$) et 0,532 g/cm³ ($\sigma = 0,003$) respectivement pour Al/SnO₂ SA et Al/SnO₂ AA. Les densités théoriques maximales (DTM ou souvent abrégé TMD de l'anglais Theoretical Maximum Density) des compositions énergétiques sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$TMD = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (\text{Équation 3})$$

Avec i les espèces chimiques intervenants dans le mélange, m et ρ leur masse (g) et densité (g/cm³) des espèces considérées.

Habituellement les densités des matières énergétiques sont exprimées en pourcentage de TMD c'est-à-dire au rapport de la densité apparente sur la densité théorique maximale (TMD). Pour les compositions Al/SnO₂ SA et Al/SnO₂ AA, elles sont déterminées égales à 13,6 %, et 11 %, respectivement, soit inférieures à la valeur de 20 % énoncée précédemment.

La détermination de la vitesse de combustion s'effectue à partir des images extraites des vidéos de combustion (**Figure 15**). Les réactions de combustion sont très rapides pour les deux compositions ; la distance entre les extrémités du tube est en effet parcourue en moins de $0,36 \pm 0,04$ ms.

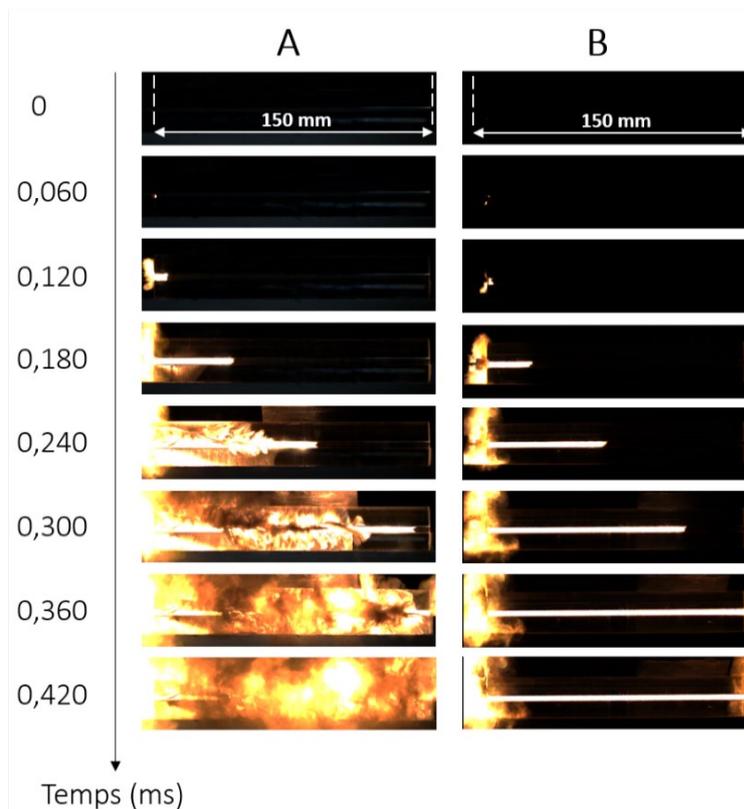


Figure 15 : Images extraites des films de combustion de la nanothermite Al/SnO₂ SA (A) et Al/SnO₂ AA (B).

Les images permettent de suivre le déplacement du front de combustion afin de déterminer la distance parcourue à un instant t . À partir de la durée entre chaque image, il est possible de calculer le temps de combustion. D'après la **Figure 16**, les déplacements des fronts de combustion des deux compositions, Al/SnO₂ SA et Al/SnO₂ AA, évoluent de façon similaire. L'allumage des compositions s'effectue sur les premiers millimètres. Les tracés peuvent être décrits à partir de trois zones assez distinctes ; à savoir une première phase d'accélération jusqu'à une distance parcourue approximative de 40 mm, suivie d'une seconde phase s'étirant jusque 135 mm le long du tube et où le déplacement du front de combustion est linéaire en fonction du temps et enfin une troisième zone (au-delà de 135 mm) où une décélération du phénomène de combustion est observée (perte de confinement). La vitesse de combustion moyenne est déterminée à partir de la seconde zone (**Figure 16**, encadré jaune). Par régression linéaire, les vitesses de combustions sont déterminées à 745 ± 55 m/s et 691 ± 43 m/s pour Al/SnO₂ SA et Al/SnO₂ AA, respectivement. La composition énergétique constituée de l'oxyde de plus faible granulométrie (Al/SnO₂ SA) affiche la vitesse de combustion la plus élevée. Déjà évoquées dans la partie précédente lors de la combustion en milieu ouvert, la granulométrie et la surface spécifique de l'oxydant SnO₂ jouent des rôles non négligeables sur les propriétés réactives du mélange Al/SnO₂ considéré. La réduction de la taille de l'oxydant permet de réduire la distance entre particules et, par une surface spécifique importante, il est possible d'augmenter le nombre de points de contacts

aluminium-oxyde. Ainsi, grâce à ces différentes propriétés, c'est bien la composition Al/SnO₂ SA qui montre la cinétique la plus rapide.

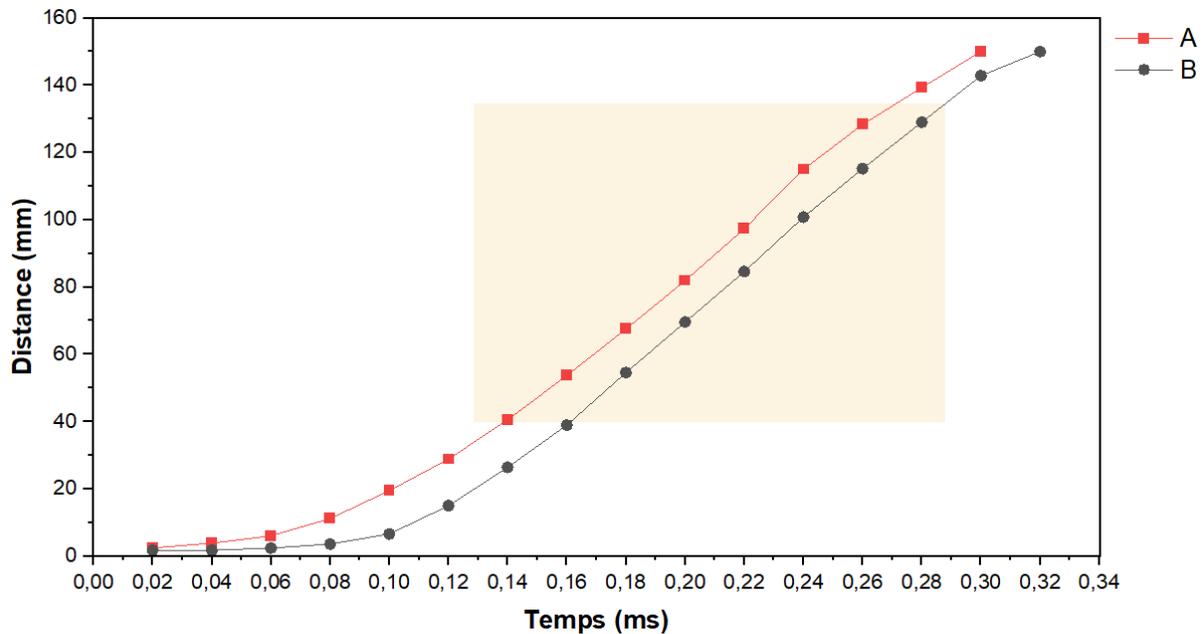


Figure 16 : Évolution du front de combustion sur l'ensemble du tube (distance parcourue dans le tube en fonction du temps de combustion) des deux compositions énergétiques : Al/SnO₂ SA (A) et Al/SnO₂ AA (B).

Enfin, les intensités lumineuses des réactions de combustion pour les deux systèmes énergétiques ont été caractérisées à partir d'un traitement informatique, avec le logiciel GIMP. La zone prise en compte pour cette caractérisation est représentée à la **Figure 17-1**. Cette zone est délimitée par un rectangle (largeur = 1,0 mm, longueur = 145,8 mm, soit 9570 pixels) placée au centre du cylindre de remplissage afin d'éviter de prendre en compte d'éventuels effets de bords. La luminosité est un paramètre expérimental qui évolue différemment selon la composition des matériaux énergétiques et notamment les teneurs en additif ou stabilisant [34-36]. L'étude de la luminosité des compositions peut apporter des informations sur la température du milieu. Ainsi, d'après Weismiller et *al.* [37], la variation de la température lors de la combustion des nanothermites (Al/CuO et Al/MoO₃) suit la même tendance que celle de l'intensité lumineuse. En revanche, aucune relation mathématique entre les deux grandeurs n'est signalée. Bien que très peu exploité pour le moment, cet élément pourrait apporter des indications supplémentaires notamment dans l'évaluation des phénomènes de combustion entre formulations énergétiques présentant ou non une quantité définie d'additif polymère servant à la désensibilisation.

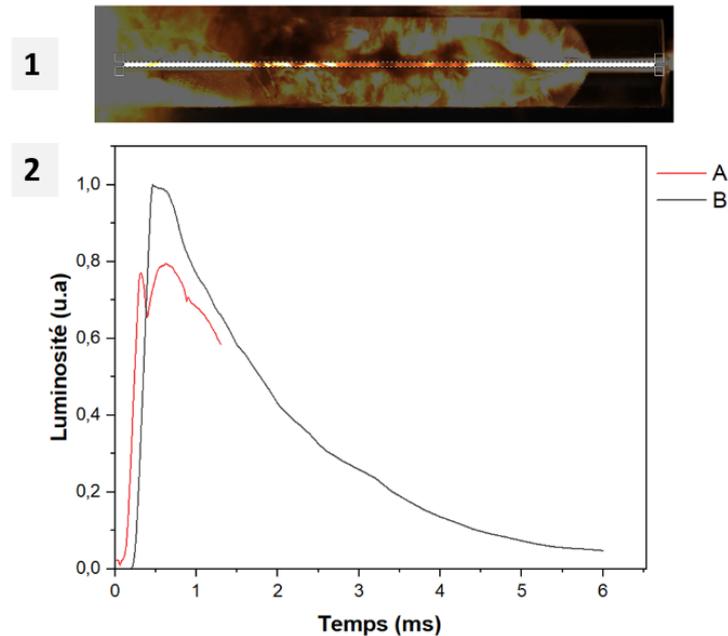


Figure 17 : 1) Zone délimitée dans le tube pour l'étude de luminosité. 2) Courbe représentative de la luminosité en fonction du temps de combustion pour les compositions Al/SnO₂ SA en A et Al/SnO₂ AA en B.

D'après la **Figure 17-2**, les deux compositions nanothermites présentent une luminosité intense durant leur combustion : 0,77 pour Al/SnO₂ SA et 1 (le maximum) pour Al/SnO₂ AA. Les images de combustion de la composition Al/SnO₂ SA en **Figure 15 A** montrent la propagation du front de combustion qui se reflètent sur les bords du tube ainsi que le tube qui finit par se casser sur les dernières images. Ces différents éléments peuvent donc influencer la mesure de la luminosité sur la zone délimitée pour cette étude (**Figure 17-1**). Néanmoins, selon la **Figure 17-2**, il apparaît que les deux compositions suivent un même profil lors de la propagation du front de combustion : une augmentation brutale de la luminosité pour atteindre un maximum, pouvant s'apparenter à une température maximale du milieu, puis une diminution graduelle de cette grandeur jusqu'à atteindre une intensité nulle correspondant à l'extinction des réactions de combustion. Il convient de préciser que sur la composition Al/SnO₂ SA, deux cassures peuvent être distinguées : à 0,4 ms (L = 0,66), conforme à la casse du tube (visible en **Figure 15 A**), et à 0,62 ms (L = 0,79) coïncidant à l'obturation de fin de réaction de combustion (le manque de valeurs après 1,5 ms provient d'un arrêt prématuré de la vidéo de combustion).

Par ailleurs, les performances réactives de la matière énergétique peuvent aussi être déterminées à partir de tests en bombe calorimétrique [22]. Cette caractérisation permet de déterminer la chaleur libérée lors de combustion de la matière. Les chaleurs mesurées pour les deux compositions Al/SnO₂ AA et Al/SnO₂ SA sont respectivement égales à - 2727 J/g et - 2571 J/g. Ces deux valeurs sont plus faibles que la donnée théorique énoncée par Fischer et *al.* [9] pour la réaction du système Al/SnO₂, déterminée à - 2873 J/g. Néanmoins, cette valeur théorique ne tient pas compte des considérations

expérimentales des compositions formulées pour cette thèse. En effet, le rapport d'équivalence a été choisi à 1,2, en raison de meilleures propriétés réactives [14], alors que la donnée théorique est déterminée pour un rapport à l'équivalence ($\phi = 1$). La composition se trouve être en surdosage de métal dans le présent travail. De plus, Fischer et *al.* [9] ne tiennent pas compte de l'alumine présent en surface de l'aluminium. Dans le cas présent, un seul lot d'aluminium est utilisé ayant une fraction massique en aluminium pur de 69,3 % (Annexe 1). La notable teneur massique en alumine de 30,7 % peut ainsi être une explication aux valeurs plus faibles obtenues en bombe calorimétrique par rapport à la théorie.

III. Les propriétés de sensibilités de la composition Al/SnO₂

Après avoir étudié les propriétés réactives de la composition énergétique Al/SnO₂, la connaissance des propriétés de sensibilités est primordiale pour la manipulation et le transport en toute sécurité. Les valeurs énoncées dans la suite de cette partie seront prises comme référence pour la suite du manuscrit.

III.1. Les sensibilités mécaniques

Les propriétés de sensibilités des deux formulations nanothermites Al/SnO₂ ont été étudiées vis-à-vis de sollicitations mécaniques comme l'impact et la friction. Les seuils de sensibilités sont rassemblés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Valeurs de sensibilités à l'impact et à la friction des deux compositions Al/SnO₂ étudiées.

	Impact (J)	Friction (N)
Valeur seuil (référence) [16,17,19]	2	80
Al/SnO₂ SA	47,5	40
Al/SnO₂ AA	> 100	> 360

Concernant le test de sensibilité à l'*impact*, les deux systèmes étudiés Al/SnO₂ SA et Al/SnO₂ AA, possèdent des valeurs égales à 47,5 J et > 100 J, respectivement, soit bien au-dessus des normes internationales définies à 2 J [16-17], leur attribuant ainsi une forte insensibilité vis-à-vis de cette sollicitation [17-18]. Au niveau de la *friction*, le système Al/SnO₂ AA présente également une insensibilité à cette sollicitation (> 360 N) contrairement au système Al/SnO₂ SA qui montre une plus forte sensibilité, mesurée à 40 N et située en dessous des normes internationales fixées à 80 N [16,19]. Ces différents résultats montrent que la composition énergétique contenant l'oxydant de plus faible surface spécifique (SnO₂ AA, $S_{\text{BET}} = 8 \text{ m}^2/\text{g}$) requière une énergie plus importante (qui n'a pas pu être évaluée en raison des limites des appareillages) pour entrer en réaction comparé au système mettant en œuvre le dioxyde d'étain SnO₂ SA ($S_{\text{BET}} = 26 \text{ m}^2/\text{g}$).

Pour rappel, l'oxydation des particules d'aluminium peut se dérouler soit par un mécanisme de diffusion soit par un mécanisme dit de dispersion de métal fondu (MDM, Chapitre 1 [38-39]). Le

mécanisme mis en jeu est étroitement lié aux conditions de vitesse de chauffe appliquées. Par exemple, pour des particules d'aluminium nanométriques chauffées en atmosphère oxydante suivant des vitesses de montée en température supérieures à 10⁴ °C/s, soit à partir d'un dispositif électrique ou optique (laser), la réaction d'oxydation est décrite à partir d'un modèle MDM [38-39]. L'élévation rapide de température provoque la fusion de l'aluminium présent au cœur de la particule conduisant à une augmentation de la pression dans le milieu (1 à 3 GPa). Par cette surpression l'éclatement de la particule est inévitable et des fragments d'aluminium liquide sont alors diffusés dans le milieu. Ces petits fragments ou clusters peuvent ensuite réagir rapidement avec l'oxyde environnant. À l'opposé, à partir de dispositifs mécaniques de type chute de poids ou lancement d'un projectile à faible vitesse, des vitesses de chauffe inférieures à 10⁴ °C/s ont été enregistrées [40]. Dès lors, l'oxydation des particules d'aluminium micrométriques s'opère suivant un mécanisme de diffusion contrôlée comme démontré par Ames et *al.* [40] et vérifié par la suite sur les compositions énergétiques à base d'aluminium nanométrique [41].

Sous l'effet d'un impact, le mécanisme peut être décrit comme suit : lors de la sollicitation, les particules d'aluminium se déforment jusqu'à la rupture de la coquille d'alumine et le cœur métal subit une élévation de température pouvant conduire à sa fusion. Ainsi, il peut diffuser au sein du mélange énergétique et entrer en contact avec les particules oxydantes environnantes.

Lors du phénomène de friction, un mécanisme similaire à l'impact semble se produire [42-43]. Une particularité au niveau de la rupture de la coquille d'alumine est notée ; dans ce cas, ce n'est pas une fissuration de la coquille qui a lieu mais un arrachement de celle-ci. L'échauffement thermique et le processus de diffusion (identique à l'impact) suivent cet arrachement et conduisent à l'activation de la réaction d'aluminothermie.

Pour rappel, pour un mécanisme de diffusion, les vitesses de transport de matière et d'énergie sont étroitement liées à la distance séparant les particules réactives du milieu considéré. Plus les distances sont courtes, plus la réaction est rapide. Dès lors, augmenter la surface spécifique (ou réduire la taille des particules) d'un des deux constituants a pour conséquence de réduire les distances de diffusion et ainsi d'améliorer la réactivité (abaissement du seuil d'énergie nécessaire à l'allumage). Ceci est en accord avec le fait que le système Al/SnO₂ SA présente une sensibilité plus importante à l'impact et à la friction que la composition Al/SnO₂ AA.

Les sensibilités aux sollicitations mécaniques et plus précisément celle à la friction, problématique avec la composition Al/SnO₂ SA, seront scrutées avec attention durant le processus de désensibilisation afin de ne pas sensibiliser involontairement à l'impact et/ou à la friction les nouvelles compositions formulées (avec additif).

III.2. La sensibilité à la décharge électrostatique

L'inconvénient majeur des nanothermites réside en leur extrême sensibilité à la décharge électrostatique pouvant induire des départs en combustion involontaire.

Les compositions énergétiques Al/SnO₂ étudiées lors de ces travaux de thèse présentent de très faibles valeurs de sensibilités à la DES : < 0,21 mJ pour Al/SnO₂ SA et < 0,14 mJ pour Al/SnO₂ AA. L'énergie requise pour activer la réaction d'aluminothermie est, de ce fait, bien en dessous de la capacité générée par le corps humain (7 - 20 mJ [23-26]). Cette extrême sensibilité à la DES représente un risque à la manipulation et au transport.

Le mécanisme mis en jeu lors d'une sollicitation à l'étincelle peut être décrit ainsi : l'énergie délivrée par l'étincelle s'accumule, sous forme de charges, à la surface des réactifs qui présentent des caractères isolants comme par exemple l'alumine [44]. Cette accumulation locale génère par effet Joule une multitude de points chauds dans le mélange énergétique, pouvant conduire à la réaction d'aluminothermie [45].

Il est à noter que l'aluminium sélectionné pour la formulation des nanothermites montre également une sensibilité à la décharge électrostatique avec une valeur seuil déterminée à 26 mJ. Cette donnée indique toutefois que la poudre d'aluminium nanométrique est moins sensible à la DES que les compositions énergétiques Al/SnO₂ étudiées.

IV. Les additifs sélectionnés

L'ajout d'additif au sein d'une composition énergétique métal/oxyde peut modifier sensiblement voire significativement les propriétés intrinsèques du mélange énergétique à savoir ses propriétés de sensibilités et de comportement réactif. En effet, l'ajout d'une espèce aux propriétés mécaniques, thermiques et électriques différentes des propriétés des espèces mises en œuvre dans la formulation d'une nanothermite classique binaire (métal/oxyde), aura nécessairement une influence « positive » ou « négative » selon que l'espèce testée améliore ou au contraire détériore les propriétés originales du système étudié. Tout l'enjeu d'introduire un additif non énergétique dans un matériau énergétique est de trouver le bon compromis entre une désensibilisation efficace et une réactivité acceptable.

IV.1. Relèvement du seuil de sensibilité à la décharge électrostatique – Choix de l'additif

Au vu des résultats de sensibilité, la composition énergétique aluminium/dioxyde d'étain ne peut être utilisée telle quelle sans risques. La sensibilité à la friction et plus particulièrement celle à la décharge électrostatique doivent être réduites pour ne plus présenter de danger lors de la manipulation et/ou du transport.

Selon la littérature (détaillée dans le Chapitre 1), l'ajout d'un additif peut être utile pour relever le seuil de sensibilité des nanothermites. Pour effectuer un relèvement efficace du seuil à la décharge électrostatique des nanothermites, l'additif doit pouvoir facilement conduire les charges dans le milieu. Différents types de matériaux possèdent cette propriété de conduction électrique, ils peuvent être classés selon une échelle de conductivité électrique comme le propose la **Figure 18**.

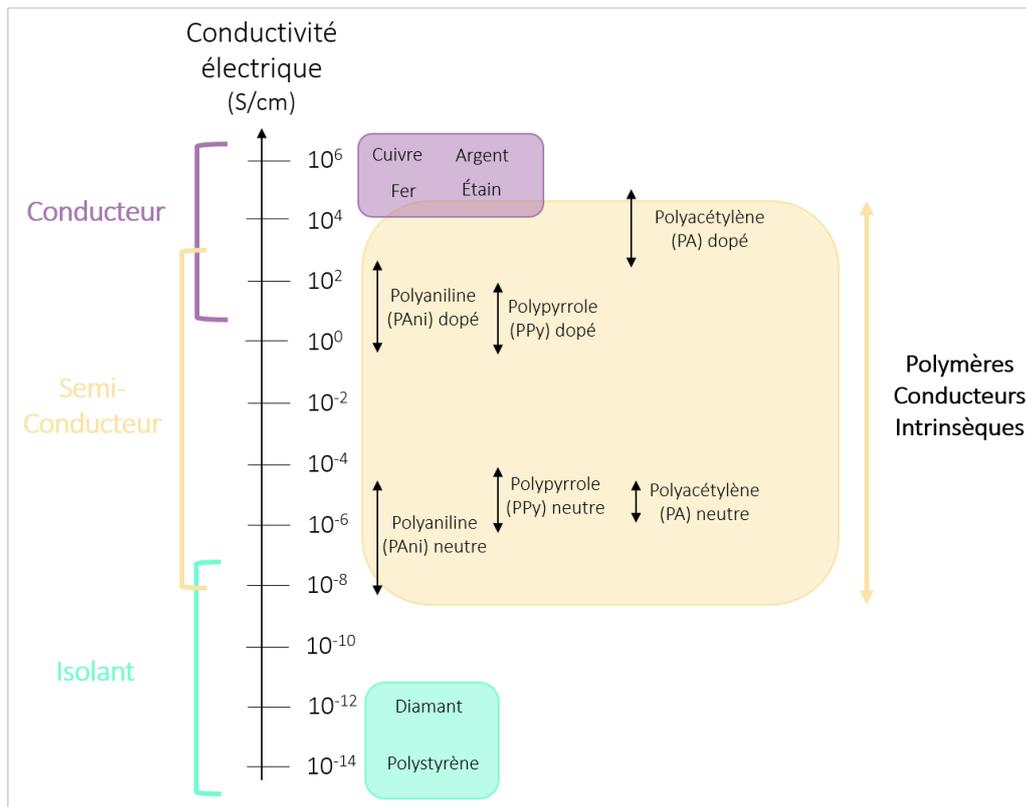


Figure 18 : Échelle de conductivité électrique classant différents matériaux [46-48].

Les nanothermites sélectionnées indiquent des conductivités électriques de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6}$ S/cm. L'additif choisi doit donc présenter une conductivité plus élevée pour être profitable au relèvement du seuil de sensibilité. D'après la **Figure 18**, les métaux sont d'excellents conducteurs électriques, suivi par les polymères conducteurs intrinsèques sous leurs formes dopées. L'ajout de ces derniers, au sein de la composition énergétique pourrait moduler la conductivité électrique et, de ce fait, la sensibilité à la décharge électrostatique. Ces polymères conducteurs sont facilement synthétisables et peuvent présenter des structures et morphologies diverses et variées. Ils apparaissent comme d'excellents candidats en tant qu'additif pour la désensibilisation des nanothermites.

IV.2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Pour rappel, les polymères sont des macromolécules constituées d'assemblage d'unité simple (monomère), liés par des liaisons simples. Ils sont connus pour être de très bons isolants électriques ($10^{-14} - 10^{-17}$ S/cm) [49]. À la fin des années 1970, Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa ont montré que le polyacétyle pouvait présenter des propriétés de conduction électrique après une exposition à la vapeur d'iode [50]. La conductivité électrique est alors considérablement augmentée (plus d'un

milliard de fois par rapport au polymère non dopé) [51]. Les polymères conducteurs peuvent être différenciés en polymères conducteurs extrinsèques ou intrinsèques.

- *Les polymères conducteurs extrinsèques* : Ils sont formés à partir d'une matrice isolante (polymère) dans laquelle sont ajoutées des éléments conducteurs, le plus souvent sous forme de poudre, comme par exemple du carbone [52]. La conduction sera obtenue pour une certaine concentration de la phase minoritaire (correspondant aux particules dispersées), dit seuil de percolation [49].
- *Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)* : Ces polymères présentent une chaîne principale conjuguée c'est-à-dire constituée de simples liaisons-doubles liaisons ou simples liaisons-doublet libre [49]. Les unités constitutives des PCI sont le plus souvent des cycles conjugués ou des hétérocycles aromatiques [46]. Cette conjugaison permet la délocalisation des électrons π , à l'origine de la conductivité électrique.

Au cours de ces travaux de thèse, seuls les polymères conducteurs intrinsèques ont été étudiés.

L'aptitude des électrons à se déplacer dans le squelette carboné ne suffit pas pour obtenir des propriétés de conduction. Elle doit être couplée à un processus de dopage afin d'améliorer significativement cette aptitude. Par définition le dopage correspond à la génération de porteur de charges, c'est-à-dire à l'introduction de charges dit donneurs ou accepteurs d'électrons. Dans le cas des polymères conjugués, comme c'est le cas pour les PCI, le dopage consiste à donner ou extraire des électrons de la structure [49]. Le dopage peut s'effectuer de différentes façons comme par exemple, par voies chimique, électrochimique, ou encore photochimique [49].

Dans le cadre de ces travaux de thèse, seul le dopage chimique des PCI sera étudié. Le transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère s'opère par un dopage, lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Il est alors possible d'extraire (oxydation) ou d'insérer (réduction) des électrons dans la chaîne du polymère. Les polymères dopés présentent une stabilité au niveau de la conduction électrique : tant que les porteurs de charges sont présents la conduction est assurée. Leur élimination, par réduction du polymère, permet de retrouver le polymère isolant (avant dopage). Ce processus de dopage chimique est donc réversible [46]. Des réactions acido-basiques peuvent également réaliser un dopage chimique mais uniquement pour le cas du polymère conducteur polyaniline. L'étape de dopage des PCI permet d'atteindre des niveaux de conductivité élevés comme illustré en **Figure 18**. Pour un même polymère, la conductivité progresse de plusieurs ordres de grandeurs (multiplié par 10^8 selon la **Figure 18**) entre son état isolant et conducteur [47].

Parmi les PCI, différentes structures sont répertoriées comme les polyéniques avec le polyacétyle, les aromatiques hétérocycliques avec le polypyrrole ou encore des composés comme la polyaniline

avec une chaîne conjuguée contenant des hétéroatomes. Ces deux derniers polymères, à savoir la polyaniline et le polypyrrole, présentent de nombreux avantages en plus d'une bonne conduction électrique. Ce sont des polymères peu toxiques et facilement synthétisables (monomère à prix abordable, polymérisation aisée). Ils ont été choisis en tant qu'additif pour le travail de désensibilisation des nanothermites.

IV.2.1. Polyaniline (PAni)

La polyaniline, abrégée PAni, est un polymère qui a été largement étudié par la communauté scientifique et est constitué de cycles aromatiques de types benzéniques et quinoïdes. Ce polymère montre de bonnes propriétés de conduction électrique tout en étant facilement synthétisable. Ce composé est très apprécié car il peut être non seulement dopé par des réactions d'oxydo-réduction mais aussi acido-basiques.

La synthèse de la PAni peut être décrite par la formation de liaisons entre radicaux du monomère, l'aniline (amine primaire aromatique). La synthèse la plus courante de la polyaniline s'effectue par une polymérisation en chaîne de l'aniline en milieu oxydant. Le mécanisme peut être décrit en trois étapes comme suggéré par la **Figure 19**. La première étape, l'initiation, correspond à la formation de radicaux-cations de l'aniline qui se stabilisent par résonance. Ces derniers s'assemblent ensuite pour former plusieurs unités (après un processus de déprotonation). La troisième étape coïncide à la propagation de chaîne avec un enchaînement de couplage entre cations-radicaux [53]. La polyaniline serait finalement obtenue en fin de réaction par une hydrolyse du groupe amino (l'étape de terminaison est encore mal comprise), comme avancé par Stejskal et *al.* [54].

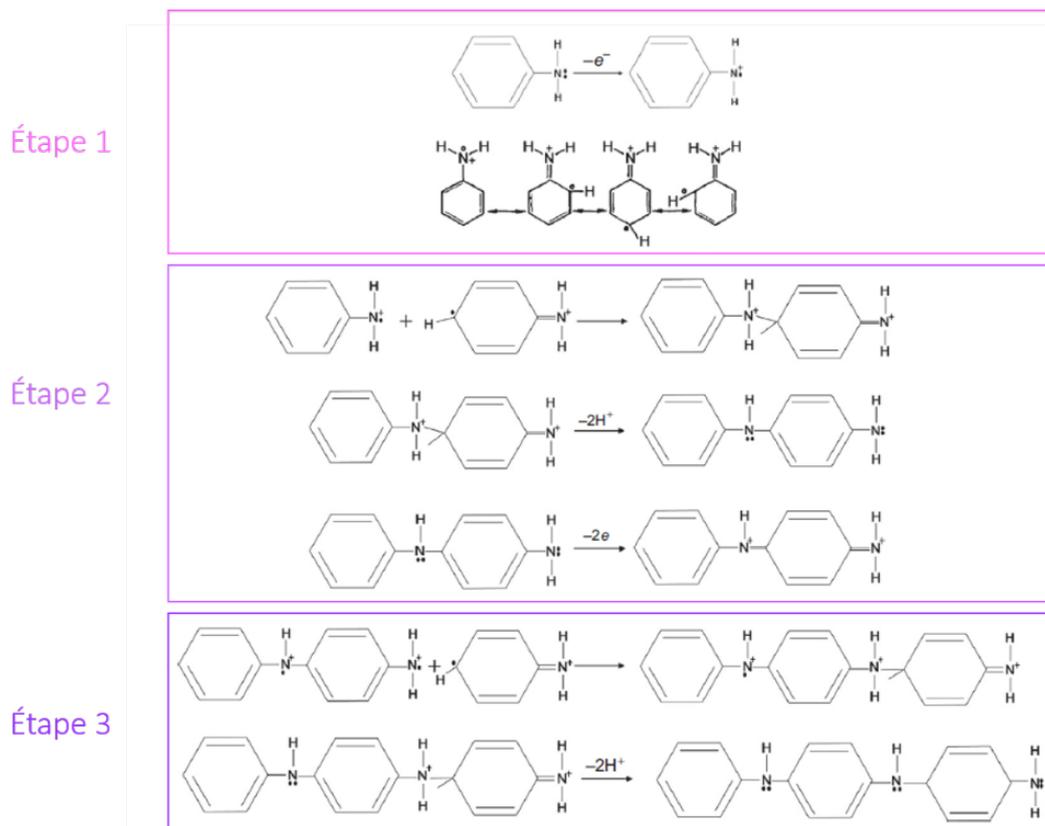


Figure 19 : Mécanisme de polymérisation de la polyaniline. Repris de [53].

Habituellement, la représentation du polymère (**Figure 20**) montre quatre unités, avec une succession de noyaux benzénique et quinoïde qui vont dépendre du degré d'oxydation (γ) de la molécule.

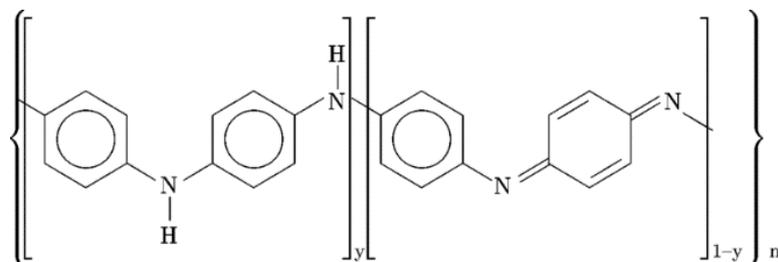


Figure 20 : Représentation de la polyaniline (PAni). Repris de [55].

La polyaniline peut exister sous différentes formes selon le degré d'oxydation, toutes représentées en **Figure 21**. La forme la plus oxydée est la pernigraniline ($\gamma = 0$) qui est composée d'enchaînements de groupements quinoïdes et imines. À l'opposé, la forme la plus réduite est la leucoéméraldine ($\gamma = 1$) qui comporte des groupements benzoïdes amines. La forme intermédiaire, partiellement oxydée ($\gamma = 0,5$) est l'éméraldine qui est la configuration la plus utilisée car il s'agit de la plus stable à température ambiante [54, 56].

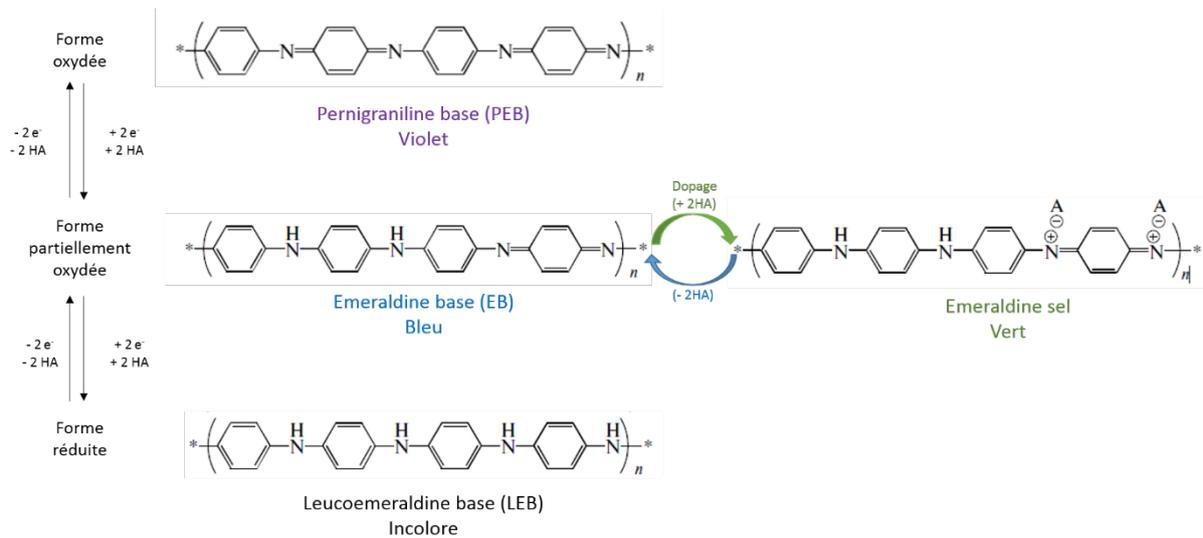


Figure 21 : Représentations des différentes formes de la polyaniline. Repris de [56].

Pour passer d'un état dit base (non dopé) à un sel (dopé), un dopage chimique est nécessaire. Dans le cas de la polyaniline, une réaction acido-basique sur les atomes d'azote (protonation des sites imines par les acides) rend possible le passage de l'état isolant (non dopé) à l'état conducteur (dopé). Ainsi, l'éméraldine base, isolante de couleur bleue, passe en milieu fortement acide à l'éméraldine sel, conductrice de couleur verte [56]. Lorsque la polyaniline se trouve dans son état le plus conducteur (éméraldine sel), les valeurs de conductivité électrique se situent entre 10⁻² et 10² S/cm mais plus généralement autour de 10⁰ S/cm [57]. La différence entre ces valeurs de conductivité repose sur les paramètres de synthèse. En effet, la polymérisation de la polyaniline peut être influencée par de nombreux facteurs :

- L'acidité du milieu au début de la polymérisation (pH)

L'acidité marquée du milieu réactionnel est indispensable pour la formation des cations à l'origine de la synthèse de la polyaniline. Sapurina et al. [58] ont étudié l'impact du pH de la solution au début de la polymérisation selon trois gammes de pH : au-dessus de 4, entre 2,5 et 4 et en dessous de 2,5 :

- Pour un *pH supérieur à 4*, la polymérisation ne se fait pas car la protonation ne s'amorce pas. L'aniline est présente dans sa forme initiale et très peu de cations se forment.
- Pour un *pH compris entre 2,5 et 4*, certains groupes amino et aniline commencent à être protonés et une polymérisation très lente a lieu.
- Pour un *pH inférieur à 2,5*, tous les groupements sont protonés rapidement, conduisant à une polymérisation idéale. Dans ces conditions, les différentes formes de la polyaniline se succèdent. Avant de former la forme éméraldine, une structure intermédiaire correspondant à la forme la plus réduite (leucoéméraldine) est rapportée. C'est l'excès d'aniline dans le milieu qui donne accès à une réduction partielle de la leucoéméraldine pour donner la forme tant convoitée : l'éméraldine.

La polymérisation s'effectue de manière optimale dans des conditions fortement acides.

- La température de polymérisation

Stejskal et *al.* [59] ont fait varier la température entre - 50 et + 50 °C pour étudier l'influence de la température sur la conductivité électrique. Selon la **Figure 22**, l'influence de ce paramètre expérimental ne permet pas d'accroître significativement la conductivité électrique. Néanmoins, il semble que des températures faibles (0 - 5 °C) permettent d'atteindre des conductivités légèrement plus élevées que pour d'autres températures et cela quelle que soit l'acidité du milieu.

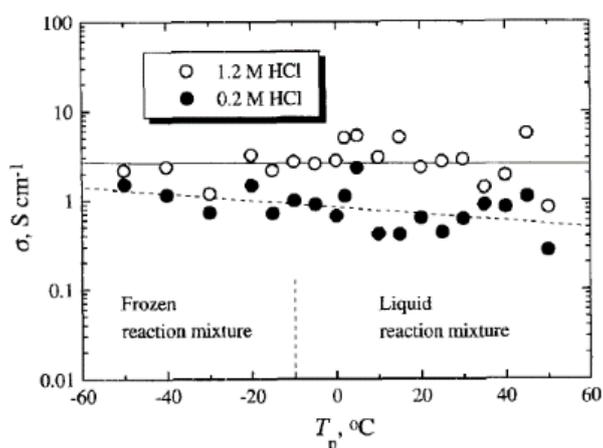


Figure 22 : Conductivité électrique (σ) des échantillons de PANi en fonction de la température de polymérisation (T_p) pour deux séries aux concentrations en acide différentes. Repris de [59].

En revanche, des études complémentaires ont montré que le taux de polymérisation était impacté par la température du milieu. Barthet et *al.* [60] ont déterminé un taux de polymérisation plus élevé pour des synthèses réalisées à froid (0 °C) par rapport à des synthèses à température ambiante (**Figure 23**). Les auteurs suggèrent la formation d'une plus grande quantité de sous-produits pour des températures élevées, pouvant altérer le mécanisme de polymérisation.

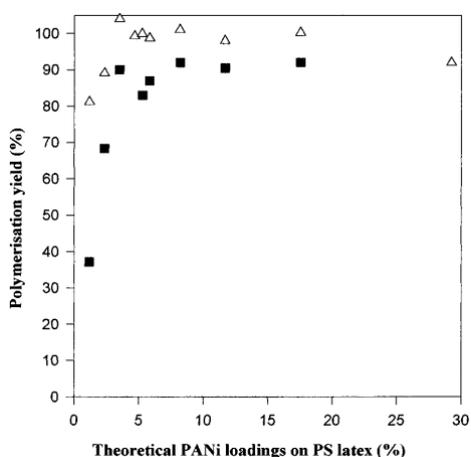


Figure 23 : Taux de polymérisation de PANi pour des synthèses à température ambiante (■) et à 0 °C (△). Repris de [60].

- Le rapport molaire oxydant/aniline

Les quantités de monomère et d'oxydant et plus précisément, leur rapport molaire, ont un impact sur la polymérisation. Ce rapport influence la morphologie et les propriétés de la polyaniline. Su et *al.* [61] ont rapporté des morphologies différentes pour leurs nanofibres de PAni lorsqu'ils font varier le rapport molaire [Oxydant]/[Aniline]. En effet, l'obtention de fibres bien définies est possible pour de faibles rapports molaires (< 0,25). L'augmentation de ce rapport conduit à une agglomération de ces fibres voire même, pour un rapport supérieur à 1, à une perte de cette architecture fibreuse. D'autres équipes de recherches préfèrent se situer en excès d'oxydant par rapport au monomère. Ils mettent en évidence qu'en diminuant le rapport molaire en dessous de 1,25, l'acidité du milieu n'est plus assurée conduisant à la synthèse d'un polymère moins conducteur [54]. Ainsi, avec un rapport de 1,25, la quantité d'aniline résiduelle est minimisée et l'acidité du milieu est conservée. Lors d'une étude faite conjointement avec plusieurs laboratoires pour ce même rapport molaire (et des conditions expérimentales similaires), les conductivités électriques varient entre 2,1 et 6,4 S/cm soit en moyenne à $4,4 \pm 1,7$ S/cm (selon l'auteur de l'étude [57]).

- Autres paramètres : nature chimique de l'oxydant, choix du dopant

D'autres paramètres peuvent également affecter la polymérisation de l'aniline comme la nature chimique de l'oxydant. Actuellement le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈ couramment nommé APS) est le principal oxydant utilisé [57, 62-64]. Cet oxydant puissant présente une bonne solubilité dans l'eau qui peut être améliorée à froid (conditions expérimentales idéales pour la polymérisation de l'aniline). Le choix du dopant lors de la polymérisation (ici l'acide) impacte la conductivité du polymère. Bhadra et *al.* [65] ont répertorié les valeurs de conductivité électrique de la polyaniline selon le type de dopant et ont montré que les valeurs oscillent entre 10⁻³ S/cm et 10² S/cm (dopée avec du Cu¹⁺ et de l'acide camphosulfonique respectivement). L'utilisation de l'acide chlorhydrique est très souvent préférée car aisément disponible en laboratoire. C'est d'ailleurs à partir de cet acide que la plupart des polymères polyaniline dans leurs formes conductrices sont préparés [57].

La polyaniline peut être préparée sous différentes morphologies à savoir : sous formes de sphères, fibres, tubes, films de dimensions nanométriques ou micrométriques [54]. Ce polymère est souvent associé à d'autres éléments chimiques comme le carbone [66] ou les métaux [67] pour créer des composites aux propriétés améliorées. Les systèmes oxydes-polyaniline ont fait l'objet de nombreuses recherches notamment par la diversité des oxydes (le dioxyde de niobium (Nb₂O₅) [68], l'oxyde de fer (Fe₂O₃) [63] ou le dioxyde d'étain (SnO₂) ... [64, 69]) mais aussi par la diversité des microstructures

souhaitées entre l'oxyde et le polymère : cœur-coquille sphérique [62, 70], des nanofibres créant un filet [64] ou encore des matrices de polymères englobant les particules d'oxyde [69].

Dans le présent travail de thèse, l'ajout de polyaniline dans les nanothermites se fera par différents moyens : par l'ajout pulvérulent de polymère synthétisé mais également par la synthèse de composites SnO₂-PAni. En associant cet oxyde, semi-conducteur, avec le polymère conducteur intrinsèque, les propriétés électrochimiques (capacité, densité de puissance...) du composite pourraient être améliorées. Luo et *al.* [62] ont montré, grâce à la formation d'une matrice polymère-oxyde, que la capacité électrique de la matrice est multipliée par quatre en présence de polyaniline. Une autre structuration comme le cœur-coquille, avec un cœur d'oxyde et une coquille de polymère, affiche également des résultats intéressants. Xu et *al.* [71] ont souligné que cette structure cœur-coquille bien organisée présente moins de fragilité qu'un assemblage des deux composés et montre des propriétés électrochimiques intéressantes notamment pour une application dans le domaine des batteries. En effet, lorsque ce composite est soumis à un grand nombre de cycles de charge/décharge, ses performances restent bien supérieures à un composite SnO₂-PAni préparé par mélange ou bien à l'oxyde seul. Il semble donc que la structuration entre l'oxyde et le polymère soit importante et influence les propriétés du composite final [64].

Par ailleurs, la stabilité chimique des polymères conducteurs est un paramètre à surveiller. Les conditions de stockage (humidité, durée, atmosphère...) peuvent avoir des conséquences sur les propriétés électriques du polymère. Par exemple, un stockage prolongé de la polyaniline diminue sa conductivité électrique. Stejskal et *al.* [57] ont montré une baisse de la conductivité électrique de la polyaniline au cours du temps, passant de 3,2 S/cm (valeur prise 3 jours après la synthèse) à 1,6 S/cm après 19 mois de stockage. Cette perte de conductivité électrique peut s'expliquer par la perte de protonation due au mécanisme de dégradation par « cross-linking ». Des réactions oxydantes semblent se produire entre les différentes molécules de polyaniline (par contact physique ou électrique) entraînant une diminution de molécules oxydantes disponibles pour la conduction [72]. À noter que la baisse de réactivité est plus importante dans le cas d'une poudre pulvérulente que pour des comprimés (perte de 49,1 % sur 19 mois pour la poudre libre contre une baisse de 18,7 % sur la même durée pour des comprimés [57]). La dégradation de la conductivité est plus importante et rapide à l'échelle macroscopique que microscopique en raison de l'effet différent de l'environnement sur le matériau selon sa mise en forme [73]. Si la présence d'humidité peut expliquer les reprises en conductivité parfois observées après quelques mois de stockage (+ 28,3 % après 4 mois de stockage [57]), la stabilité des échantillons dépend plus du contre ion associé comme évoqué par Li et *al.* [74]. Après plus de 6 mois de stockage sous air, la conductivité électrique des composés dopés à l'acide camphosulfonique ne varie presque pas alors qu'elle chute de 40 % pour un dopage à l'acide

chlorhydrique [74]. Ainsi les propriétés de conductivité électrique peuvent varier selon les conditions de conservation de la polyaniline. Une attention devra donc être portée aux conditions de stockage pour tenir compte de ces variations afin que les propriétés de conductivités électriques puissent être correctement exploitées dans l'application finale.

IV.2.2. Polypyrrole (PPy)

Le polypyrrole, abrégé PPy, est un polymère composé d'hétérocycles à base d'azote (**Figure 24**) et est issu de la polymérisation oxydative du monomère pyrrole.

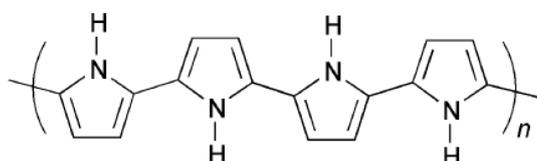


Figure 24 : Représentation du polypyrrole (PPy). Repris de [75].

Pour expliquer le mécanisme de polymérisation du pyrrole, celui proposé par Diaz et *al.* [76] avec des réactions successives (formation de cations radicalaires, couplage de ces cations et déprotonation [77]) est le plus adapté et le plus suivi par les chercheurs [53]. Ce mécanisme se décline en trois étapes. La première étape décrit la formation de cations-radicaux issus de l'oxydation du pyrrole en milieu acide. Ces cations-radicaux se stabilisent par résonance (**Figure 25 Étape 1**). Puis, deux cations-radicaux s'associent pour former un enchaînement stabilisé par une déprotonation (**Figure 25 Étape 2**). Il s'en suit des protonations/déprotonations de dimères et trimères pour obtenir le polypyrrole stabilisé (**Figure 25 Étape 3**) [53, 75].

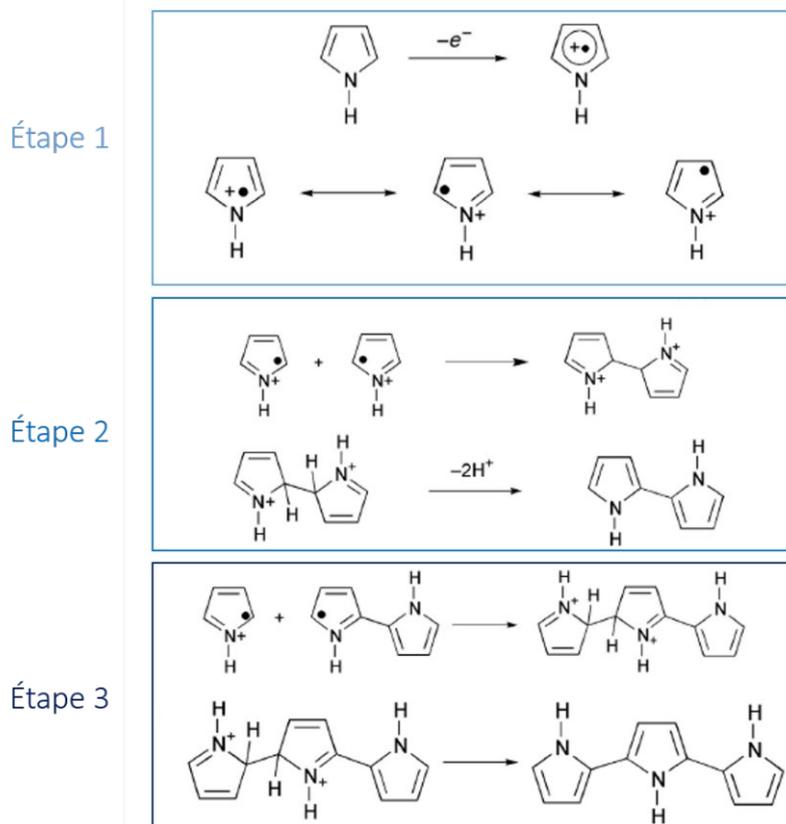


Figure 25 : Mécanisme de polymérisation du polypyrrole. Repris de [53].

Le polypyrrole peut se trouver sous deux formes (toutes deux de couleur noire) : l'une conductrice nommée polypyrrole sel (Figure 26 a) et l'autre isolante, polypyrrole base (Figure 26 b). Pour passer d'une forme à une autre, une réaction d'oxydo-réduction est indispensable.

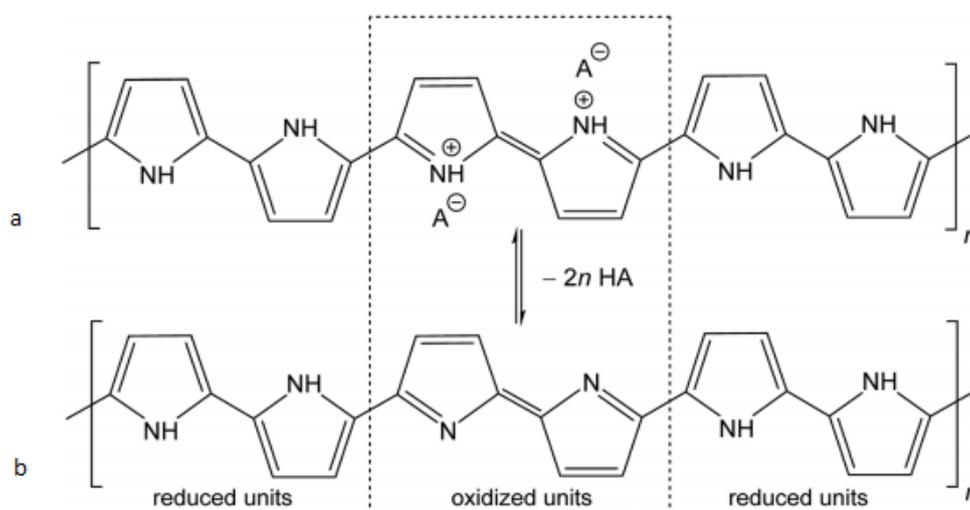


Figure 26 : Formes conductrice (a) et isolante (b) du polypyrrole. Repris de [78].

La conductivité électrique du polypyrrole ($10^{-1} - 10^2$ S/cm [79-80]) provient des liaisons formées entre les monomères pyrroles qui permettent d'atteindre un haut degré de conjugaison. C'est cette

délocalisation aisée des électrons et le réarrangement de la chaîne du polymère, par le biais de polarons et bipolaron qui sont à l'origine des propriétés de conduction électrique du PPy.

La synthèse du polypyrrole s'articule autour de deux grandes voies : l'électropolymérisation et la polymérisation chimique [81]. L'électropolymérisation est principalement utilisée pour la formation de films, alors que la polymérisation chimique peut être envisagée pour la préparation d'autres morphologies. Dans le cadre de cette étude, c'est la voie par polymérisation chimique qui sera préférée pour synthétiser ce polymère. Ce type de polymérisation correspond à l'oxydation du pyrrole par un oxydant. Comme précédemment pour la polyaniline, différents paramètres sont à prendre compte lors de la polymérisation :

- Le rapport molaire oxydant/monomère

Ce facteur important pour la synthèse de polyaniline l'est tout autant dans le cas du polypyrrole. Ce rapport molaire dépend de l'oxydant choisi. Actuellement, plusieurs oxydants sont utilisés pour la polymérisation du pyrrole comme le chlorure de fer (FeCl₃) [60, 78] ou le persulfate d'ammonium (APS, (NH₄)₂S₂O₈) [82-83]. Concernant le choix de l'oxydant, l'APS est fréquemment utilisé pour la polymérisation des polymères conducteurs intrinsèques comme la polyaniline précédemment citée. En effet, comme le couplage des unités radicaux cations de l'aniline et du pyrrole se réalise de manière similaire (**Figure 19**, **Figure 25**), il est possible d'utiliser le même oxydant. Blinova et *al.* [79] ont étudié ces deux polymérisations selon des rapports molaires [APS]/[Monomère] identiques. D'après le **Figure 27**, le taux de polymérisation (pour les deux polymères) augmente avec un rapport molaire qui s'élève, comme cela avait été montré dans la partie précédente pour la polyaniline. Ainsi, pour les deux polymères, les rapports molaires permettant d'atteindre des taux de polymérisation élevés qui se situent entre 1,2 et 1,3, en cohérence avec le rapport 1,25 pour la polyaniline précédemment discutée [54, 57].

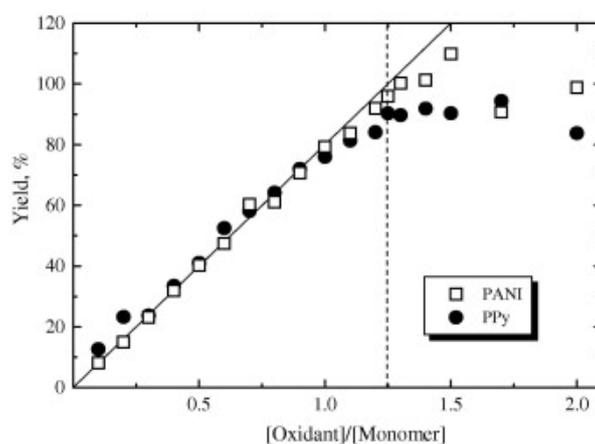


Figure 27 : Rendement du polymère en fonction du rapport oxydant/monomère. Repris de [79].

- La température de polymérisation

Sapurina et *al.* [80] ont suivi l'évolution de la morphologie et de la conductivité électrique du polypyrrole en fonction de la température de synthèse. Ces deux paramètres sont très fortement influencés par la température comme montré à la **Figure 28**.

t, °C	Morphology	Conductivity, S cm ⁻¹
60	granules, rarely nanotubes	1.14
20	nanotubes	26.8
0	thin nanotubes	42.4
-24	short and thin nanotubes	19.7

Figure 28 : Morphologie et conductivité électrique du polypyrrole selon différentes températures du milieu de synthèse. Repris de [80].

D'une part, la morphologie diffère selon la température de synthèse. Alors qu'à faibles températures des nanotubes bien définis sont obtenus, l'augmentation de la température à 60 °C conduit à la formation de nanoparticules de morphologie globulaire. Les auteurs mettent en avant la différence de viscosité du milieu selon la température. À faible température la viscosité est importante entraînant une diffusion limitée des agrégats, ce qui favorise la formation de structurant de petite taille : ce structurant est utilisé pour la polymérisation d'où des structures bien définies (nanotubes). Au contraire, à plus hautes températures, le structurant montre des tailles plus importantes, la polymérisation est plus aléatoire et des agrégats de polymère se forment (cette taille importante du structurant est accentué par la diminution de la viscosité et l'augmentation de la diffusion des agrégats). D'autre part, la température de synthèse influence la conductivité électrique des composés. Contrairement à la polyaniline (**Figure 22**), la conductivité électrique du polypyrrole est beaucoup plus influencée par la température de polymérisation. Les écarts de température sont marqués et c'est à 0 °C que la plus forte conductivité est mesurée. En effet, la conductivité est en lien avec la morphologie : une plus forte conduction est enregistrée lorsque les chaînes de polymère sont ordonnées [84]. Les structures anisotropes telles que les nanotubes peuvent être cités en exemple. De plus, plus les éléments possèdent une faible dimension, plus la conductivité électrique est élevée. C'est pourquoi, les nanotubes les plus fins, obtenus à faible température, sont ceux ayant la conductivité électrique la plus forte (**Figure 28**).

- Le choix du surfactant anionique (ou contre-ion)

Le surfactant anionique (ou contre-ion) joue un rôle sur la conductivité du polymère. En effet, le polypyrrole peut être synthétisé avec différents types de surfactants qui vont permettre de structurer le polymère. Lors de la synthèse habituelle du polypyrrole (oxydation du monomère par les ions du chlorure de fer), la conductivité du polymère est de 10⁻² S/cm. Cette conductivité peut être améliorée par l'introduction d'un surfactant. Avec le dodécylsulfate de sodium (SDS) la conductivité est de

3,1 S/cm, alors qu'avec le dodécylbenzènesulfonate de sodium (LAS) elle est de 26,1 S/cm. De très fortes valeurs peuvent être obtenues avec des substances colorées telle que le méthyl orange (MO, C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) où la conductivité est alors mesurée à 50 S/cm [78]. La présence de surfactant permet un arrangement des unités monomères dans la chaîne du polymère dès le début de la polymérisation. L'organisation du polymère est donc guidée par le surfactant. En gagnant en régularité au sein de la structure, la délocalisation des électrons se fait rapidement, conduisant à une conductivité plus élevée [84]. L'usage du MO, composé peu nocif, est assez répandu pour la synthèse de polypyrrole. Son complexe créé avec le chlorure de fer (oxydant) est le structurant de la réaction et la polymérisation a lieu à sa surface [85]. La présence de ce composé permet de stabiliser les interactions π - π et conduit à un composé conducteur ayant une architecture fibreuse [80]. La polymérisation avec le MO en tant que structurant est appelée « reactive self-degraded template », signifiant que le structurant se dégrade lors de la réaction. Néanmoins, le complexe n'est jamais totalement éliminé en fin de polymérisation.

Le polypyrrole a été utilisé à maintes reprises pour la formation de structures oxyde-polymère comme son homologue la polyaniline. Différents oxydes ont été utilisés comme par exemple le trioxyde de molybdène (MoO₃), le dioxyde de vanadium (V₂O₅), le dioxyde d'étain (SnO₂) [86] ou encore l'oxyde ferrique (Fe₂O₃) [82]. La littérature recense de nombreuses architectures oxyde-polypyrrole et met en avant une majorité de publications sur la structure cœur (oxyde) – coquille (polypyrrole) de morphologie sphérique [87-88]. D'autres structures comme des tubes [82] ou fils [89] de dimensions nanométriques peuvent également être obtenus à partir de ces deux composés.

De la même manière que les composites SnO₂-PAni, le système SnO₂-PPy a été étudié par plusieurs équipes de recherches. Pour la plupart des auteurs, l'idée est d'améliorer les performances de l'oxyde avec l'ajout du polymère conducteur. Par exemple, Cao et *al.* [90] ont synthétisé des nanotubes de SnO₂ sur lesquels ils ont fait croître le polymère. Pour ce faire, ils ont utilisé la polymérisation par phase vapeur. Le principe est de faire évaporer le monomère en présence de l'oxydant et de l'oxyde d'étain (IV). Après avoir été mis en solution avec l'oxydant, le dioxyde d'étain est récupéré et introduit dans un récipient clos, à proximité du pyrrole (sous la forme liquide). Sans contact direct, le monomère sous forme gazeux, vient se polymériser sur l'oxyde imprégné d'oxydant. Le recouvrement de polymère s'effectue autour des bâtonnets de SnO₂ conduisant à une amélioration de ses performances électrochimique. L'avantage de cette méthode est également de pouvoir contrôler l'épaisseur de polymère déposée en fonction du temps de polymérisation. Cette technique de polymérisation par phase vapeur aisément réalisable permet des recouvrements bien uniformes autour de l'oxyde pour une meilleure stabilité structurale et électrique de l'ensemble [82].

Comme évoqué dans la précédente partie avec la polyaniline, la stabilité chimique du polypyrrole (sensibilité à l'humidité, oxygène...) est un point à examiner pour une utilisation optimale au cours du temps. En effet, un stockage prolongé impacte négativement les propriétés de conduction électrique : une diminution est notée passant de 80 S/cm à 18 S/cm après 10 ans de stockage pour un polypyrrole dopé au méthyl-4-toluènesulfonate (PTS) [91] ou encore une diminution de moitié (de 4,2 S/cm à 2,1 S/cm) pour un polypyrrole dopé à l'acide chlorhydrique [92]. Les auteurs expliquent ces pertes de conductivité électrique par une attaque de l'oxygène sur la double liaison conjuguée. Une diminution de la conjugaison au sein de la molécule est alors observée et se traduit par la baisse de la conductivité électrique après des années de stockage [91-92]. La présence de l'oxygène est d'autant plus problématique lorsque le polymère se trouve sous sa forme isolante, où sa sensibilité à l'oxygène est accrue dans ce cas (le dopage par l'O₂ ayant lieu très rapidement) [91]. Un stockage sous atmosphère d'argon permet de retarder la perte de conductivité par rapport à une atmosphère oxydante (- 10 % sous argon et - 80 % sous air dans les mêmes conditions) [93]. De plus, la mise en forme du polymère semble également jouer un rôle dans le maintien des propriétés de conduction électrique au cours du temps. La diminution de la conductivité électrique est plus importante dans le cas de la poudre libre (- 50 %) par rapport à un film (- 10 %) [93]. Comme explicité pour la polyaniline, l'environnement extérieur tel que l'oxygène de l'air ou l'humidité interviennent différemment sur la poudre libre par rapport à une autre mise en forme, induisant une diminution de la conductivité électrique plus importante pour la poudre libre. Enfin, l'étude menée par Ricks-Laskoski [94] a montré que la dégradation de la conductivité électrique semble se dérouler en deux temps : tout d'abord une importante diminution de la conductivité au cours des sept premières années de stockage puis une stabilisation au-delà (jusqu'à 20 ans). À titre d'illustration, lorsque le dopage est effectué avec le tosylate (OTS), une baisse de 56 % de la conductivité est notée sur les sept premières années avant de se stabiliser et de n'enregistrer qu'une perte de 13 % jusqu'à la vingtième année de stockage. Le polymère étant stocké dans une atmosphère ambiante et à l'abri de la lumière, il apparaît que l'oxygène soit à nouveau responsable de la dégradation de la conductivité électrique [94].

IV.2.3. Paramètres de synthèses sélectionnés

Polyaniline (PAni)

Au cours de ces travaux, la polyaniline a été synthétisée afin d'élaborer des structures oxyde-polymère à partir des travaux de Zhang et *al.* [63]. Parmi les paramètres expérimentaux discutés précédemment,

le choix de l'oxydant s'est tourné vers le persulfate d'ammonium (APS) tout comme la réalisation des synthèses à froid. Bien que la polymérisation ne soit pas conditionnée à la température, la faible température permet d'améliorer la solubilité de cet oxydant. Une certaine acidité est maintenue par l'ajout d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique (1 M) permettant d'accroître la conductivité électrique du polymère. Le rapport molaire [Oxydant]/[Aniline] est déterminé à 1,10 [63]. Concernant les réactifs, l'aniline (C₆H₅NH₂, M = 93,13 g/mol, ρ = 1,02 g/cm³, ≥ 99,5%) a été acheté auprès de Sigma Aldrich. Le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈, M = 228,20 g/mol) et l'acide chlorhydrique (HCl, 37 %) proviennent de chez Prolabo Normapur et Roth, respectivement.

Polypyrrole (PPy)

Le polypyrrole est synthétisé à partir des études de Sapurina et *al.* [80] et d'Eisazadeh [95]. L'élaboration de nanotubes par Sapurina et *al.* [80] a été effectuée à froid afin d'obtenir la morphologie fibreuse souhaitée. L'ajout de méthylorange permet également d'amplifier la conductivité électrique. Le rapport molaire [Oxydant]/[Pyrrole] est maintenu à 1. La seconde synthèse selon Eisazadeh [95], suit un même rapport molaire. En revanche, la polymérisation s'effectue à température ambiante et sans ajout de méthylorange. En effet, lors de cette étude la polymérisation est réalisée simultanément à la formulation de la nanothermite. La synthèse a donc été simplifiée au maximum afin de pouvoir synthétiser le polypyrrole dans l'acétonitrile et d'élaborer le composé énergétique thermité-polymère. Le pyrrole (C₄H₅N, M = 67,09 g/mol, ρ = 0,97 g/cm³, ≥ 98 %), le chlorure de fer (III) hexahydraté (FeCl₃·H₂O, M = 270,30 g/mol, ≥ 99 %), le méthylorange (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, M = 327,33 g/mol, dye content 85 %) et l'acétonitrile (CH₃CN, M = 41,05 g/mol, ρ = 0,8 g/cm³, > 99,8 %) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich.

Après polymérisation, les deux polymères seront stockés dans les récipients opaques et conservés à l'abri de la lumière. La température et l'humidité sont maintenues à des valeurs constantes, typique d'un laboratoire (T = 22 °C et H = 40 %). Une durée maximale d'un mois est observée entre la formulation des composés et leurs utilisations dans les compositions énergétiques afin de conserver au mieux les propriétés de conductivité électrique des polymères.

Conclusion

Les compositions énergétiques Al/SnO₂ de référence ont été étudiées selon leurs propriétés physico-chimiques, de sensibilités et de réactivités. L'ensemble de ces résultats constitue les données de références pour les compositions désensibilisées développées dans les deux prochains chapitres.

Il a été mis en évidence que ces compositions présentent une sensibilité à la friction mais surtout une extrême sensibilité à la décharge électrostatique. Ce sont ces propriétés qui devront être améliorées par l'ajout d'additifs afin de proposer des compositions sûres à la manipulation et au transport.

Le relèvement du seuil de sensibilité à la décharge électrostatique s'effectuera par l'ajout d'additifs présentant des propriétés de conduction. C'est pourquoi les polymères conducteurs intrinsèques tels que la polyaniline et le polypyrrole ont été sélectionnés. Par de bonnes capacités de conduction de charges, ils devraient permettre d'éviter l'accumulation de charges au niveau de la surface des réactifs de la nanothermite et, de ce fait, la rendre moins sensible.

Ces différents additifs seront ajoutés selon différentes voies : de manière pulvérulente en tant que troisième composant au sein du mélange binaire réactif Al/SnO₂ ou bien via la préparation de matériaux hybrides oxyde/polymère (SnO₂/PAni et SnO₂/PPy) qui seront par la suite mélangés au combustible métal (Al) afin de formuler des matériaux énergétiques.

Références bibliographiques

- [1] Hans Breuer, Atlas de la chimie, *Encyclopédies d'aujourd'hui – Le Livre de Poche – La Pochotèque, Deutscher Taschenbuch Verlag*, Munich, Allemagne, 2000.
- [2] Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M.R., Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation, *Combust. Theory Modell.*, 2006, 10 (5), 843-859.
- [3] Martin C., Comet M., Schnell F., Berthe J-E., Spitzer D., Aluminium nanopowder: a substance to be handled with care, *J. Hazard. Mater.*, 2018, 342, 347-352.
- [4] Wang Z., Zhou W., Sui X., Dong L., Enhanced dielectric properties and thermal conductivity of Al/CNTs/PVDF ternary composites, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2015, 34 (14), 1126-1135.
- [5] Teraoka Y., Harada T., Iwasaki T., Ikeda T., Kagawa S., Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over SnO₂ catalyst, *Chem. Lett.*, 1993, 22 (5), 773-776.
- [6] Jahel A., Matei Ghimbeu C., Monconduit L., Vix-Guterl C., Confined ultrasmall SnO₂ particles micro/mesoporous carbon as an extremely long cycle-life anode materials for Li-Ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4 (11), 1400025.
- [7] Kim B., Lu Y., Hannon A., Meyyappan M., Li J., Low temperature Pd/SnO₂ sensor for carbon monoxide detection, *Sens. Actuators B*, 2013, 177, 770-775.
- [8] Shrestha S., Yeung C.M.Y., Nunnerley C., Tsang S.C., Comparison of morphology and electrical conductivity of various thin films containing nano-crystalline praseodymium oxide particles, *Sens. Actuators A*, 2007, 136, 191-198.
- [9] Fischer S.H., Grubelich M.C., A survey of combustible metals, thermites and intermetallics of pyrotechnic applications, 32nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Lake Buena Vista, 1996.
- [10] Sullivan K.T., Zachariah M.R., Simultaneous Pressure and Optical Measurements of Nanoaluminium Thermites: Investigating the Reaction Mechanism, *J. Prop. Power*, 2010, 26 (3), 467-472.
- [11] Jian G., Chowdhury S., Sullivan K., Zachariah M.R., Nanothermite reactions: Is gas phase oxygen generation from the oxygen carrier an essential prerequisite to ignition ?, *Combust. Flame*, 2013, 160 (2), 423-437.
- [12] Ferguson J.D., Buechler K.J., Weimer A.W., George S.M., SnO₂ atomic layer deposition on ZrO₂ and Al nanoparticles: Pathway to enhanced thermite materials, *Powder Technology*, 2005, 156 (2-3), 154-163.
- [13] Qin L., Gong T., Hao H., Wang K., Feng H., Core-shell-structured nanothermites synthesized by atomic layer deposition, *J. Nanopart Res.*, 2013, 15, 2150.
- [14] Gibot P., Goetz V., Aluminium/tin (IV) oxide thermite composite: sensitivities and reaction propagation, *J. Energ. Mater.*, 2020, 38 (3), 295-308.
- [15] Sanders E.V., Asay B.W., Foley T.J., Tappan B.C., Pacheco A.N., Son S.F., Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO and Bi₂O₃), *J. Propul. Power*, 2007, 23 (4), 707-714.
- [16] United Nations (UN) Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*, Seventh revised edition, ST/SG/AC.10/11/Rev.7, New-York and Geneva, 2019.
- [17] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Impact Sensitivity Tests*, No. 4489 ed01, Brussels, Belgium, 1999, 1-26.
- [18] Piercey D.G., Klapökte T.M., Nanoscale aluminium-metal oxide (thermite) reaction for application in energetic materials, *Central Euro. J. Energ. Mater.*, 2010, 7 (2), 115-129.
- [19] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Friction Sensitivity Tests*, No. 4487 ed02, Brussels, Belgium, 2009, 1-18.
- [20] Beloni E., Dreizin E.L., Ignition of aluminum powders by electrostatic discharge, *Combust. Flame*, 2010, 157 (7), 1346-1455.

- [21] Weismiller M.R., Malchi J.Y., Lee J.G., Yetter R.A., Foley T.J., Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminium containing thermites, *Proc. Combust. Inst.*, 2011, 33 (2), 1989-1996.
- [22] Lafontaine E., Comet M., *Les nanothermites – Préparation, propriétés, applications et perspectives*, ISTE Editions, 2016.
- [23] Greason W.D., Electrostatic discharge characteristics for the human body and circuit pack, *J. Electrostat.*, 2003, 59 (3-4), 285-300.
- [24] Berger N., Denozière M., Gilet J-C., Guionnet D., Romat H., *Electricité statique*, INRS, ED 874, 2004.
- [25] Moureaux P., Poyard J-L., *Phénomènes électrostatiques – Risques associés et prévention*, INRS, ED 6354, 2019.
- [26] Talawar M.B., Agrawal A.P., Wani D.S., Bansode M.K., Gore G.M., Primary explosives: electrostatic discharge ignition, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics, *J. Hazard Mater.*, 2006, 137 (2), 1074-1078.
- [27] Le Houx N., Thèse « Synthèse d'oxyde de tungstène à tailles ultimes en vue de l'élaboration et l'étude de la réactivité de composés nanothermites », CNRS, *Université de Strasbourg*, 2010.
- [28] Ohkura Y., Rao P., Zheng X., Flash ignition of Al nanoparticles: Mechanism and applications, *Combust. Flame*, 2011, 158 (12), 2544-2548.
- [29] Jacob R.J., Kline D.J., Zachariah M.R., High speed 2-dimensional temperature measurements of nanothermite composites: probing thermal vs. gas generation effects, *J. Appl. Phys.*, 2018, 123, 115902.
- [30] Rehwoldt M.C., Wang H., Kline D.J., Wu T. Eckman N., Wang P., Agrawal N.R., Zachariah M.R., Ignition and combustion analysis of direct write fabricated aluminium/metal oxide/PVDF films, *Combust. Flame*, 2020, 211, 260-269.
- [31] Pantoya M.L., Granier J.J., *Combustion Behaviour of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites*, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2005, 30 (1), 53-62.
- [32] Shen J., Qiao Z., Wang J., Yang G., Chen J., Li Z., Liao X., Wang H., Zachariah M.R., Reaction mechanism of Al-CuO nanothermites with addition of multilayer graphene, *Thermochim. Acta*, 2018, 666, 60-65.
- [33] Pantoya M.L., Levitas M.L., Granier J.J., Henderson J.B., Effect of Bulk Density on Reaction Propagation in Nanothermites and Micron Thermites, *J. Propul. Pow.*, 2009, 25 (2), 465-470.
- [34] Cao W., Guo W., Ding T., Han Y., Li M., Gao D., Guo X., Laser ablation of aluminized RDX with added ammonium perchlorate or ammonium perchlorate/boron/magnesium hydride, *Combust. Flame*, 2020, 221, 194-200.
- [35] Dai J., Xu J., Wang F., Tai Y., Shen Y., Shen R., Ye Y., Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi₂O₃ nanothermites with excellent energy output and improved electrostatic discharge safety, *Mater. Des.*, 2018, 143, 93-103.
- [36] Gibot P., Bach A., Vidal L., Schnell F., Gadiou R., Spitzer D., Safer and performing energetic materials based on polyaniline-doped nanocomposites, *J. Energ. Mater.*, 2017, 35 (2), 136-147.
- [37] M.R. Weismiller, J.G. Lee, R.A. Yetter, Temperature measurements of Al containing nano-thermite reactions using multi-wavelength pyrometry, *Proc. Combust. Inst.*, 2011, 33 (2), 1933-1940.
- [38] Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L., Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89 (7), 071909.
- [39] Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L., Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal, *J. Appl. Phys.*, 2007, 101 (8), 083524.
- [40] Ames R.G., Waggener S.S., Reaction efficiencies for impact-initiated energetic materials, *Proceedings of the 32nd international pyrotechnics seminar*, Karlsruhe Germany, 2005.
- [41] Hunt E.M., Malcolm S., Pantoya M.L., Davis F., Impact ignition of nano and micron composite energetic materials, *Int. J. Impact Eng.*, 2009, 36 (6), 842-846.
- [42] Gibot P., Comet M., Vidal L., Moitirer F., Lacroix F., Suma Y., Schnell F., Spitzer D., Synthesis of WO₃ nanoparticles for superthermites by the template method from silica spheres, *Solid State Sci.*, 2011, 13 (5), 908-914.
- [43] Siegert B., Comet M., Spitzer D., Safer energetic materials by a nanotechnological approach, *Nanoscale*, 2011, 3, 3534.

- [44] Weir C., Pantoya M.L., Ramachandran G., Dallas T., Prentice D., Daniels M., Electrostatic discharge sensitivity and electrical conductivity of composite energetic materials, *J. Electrostat.*, 2013, 71(1), 77-83.
- [45] Shaw W.L., Dlott D.D., Williams R.A., Dreizin E.L., Ignition of nanocomposite thermites by electric spark, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2014, 39 (3), 444-453.
- [46] Attias A-J., Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, *Tech. Ing.*, 2002, E1862.
- [47] Bohli N., Thèse « Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électroniques », *Université Bordeaux 1 – Université Tunis El Manar*, 2009.
- [48] Bejbouji H., Thèse « Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques », *Université Bordeaux 1 – Université Hassan 1 Settat*, 2009.
- [49] Defranceschi M., Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration, *Tech. Ing.*, 2013, K719V1.
- [50] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/press-release/> (Juin 2021)
- [51] Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x, *J. Chem. Soc.*, 1977, 16, 578-580.
- [52] Tan L-S., Simko S.R., Bai S.J., Vaia R.A., Taylor B.E., Houtz M.D., Alexander Jr. M.D., Spry R.J., Phase-separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid-rod polymer, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2001, 39 (20), 2539-2548.
- [53] Yi N., Abidian M.R., Conducting polymers and their biomedical application, *Biosynthetic Polymers for Medical Applications*, 2016, 243-276.
- [54] Stejskal J., Sapurina I., Trchova M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Prog. Poly. Sci.*, 2010, 35 (12), 1420-1481.
- [55] Sobczak J.W., Kosinski A., Jablonski A., Palczewska W., Catalytic reactivity and surface chemistry of polyaniline (EB)-Pd-H₂O system, *Top. Catal.*, 2000, 11, 307-316.
- [56] Boeva Z.A., Sergeev V.G., Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application, *Poly. Sci. Ser. C.*, 2014, 56 (1), 144-153.
- [57] Stejskal J., Polyaniline: preparation of a conducting polymer, *J. Pure Appl. Chem.*, 2002, 74 (5), 857-867.
- [58] Sapurina I., Stejskal J., The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polym. Int.*, 2008, 57 (12), 1295-1325.
- [59] Stejskal J., Riede A., Hlavat D., Prokes J., Helmstedt M., Holler P., The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline, *Synth. Met.*, 1998, 96 (1), 55-61.
- [60] Barthet C., Armes S.P., Lascelles S.F., Luk S.F., Stanley H.M.E., Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized, Polyaniline-Coated Polystyrene Latexes, *Langmuir*, 1998, 14 (8), 2032-2041.
- [61] Su C., Wang G., Huang F., Li X., Effects of synthetic conditions on the structure and electrical properties of polyaniline nanofibers, *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, 197-202.
- [62] Luo Z., Zhu Y., Liu E., Hu T., Li Z., Liu T., Song L., Synthesis of polyaniline/SnO₂ nanocomposite and its improved electrochemical performance, *Mater. Res. Bull.*, 2014, 60, 105-110.
- [63] Zhang B., Du Y., Zhang P., Zhao H., Kang L., Han X., Xu P., Microwave Absorption Enhancement of Fe₃O₄/Polyaniline Core/Shell Hybrid Microspheres with Controlled Shell Thickness, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013 (3), 1909-1916.
- [64] Manivel P., Ramakrishnan S., Kothurkar N.K., Balamurugan A., Ponpandian N., Mangalaraj D., Viswanathan C., Optical and electrochemical studies of polyaniline/SnO₂ fibrous nanocomposites, *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48, 640-645.
- [65] Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Poly. Sci.*, 2009, 34 (8), 783-810.
- [66] Stejskal J., Trchova M., Brodinova J., Sapurina I., Flame retardancy afforded by polyaniline deposited on wood, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103 (1), 24-30.

- [67] Blinova N.V., Bober P., Hromadkova J., Trchova M., Stejskal J., Prokes J., Polyaniline-silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in acetic acid solutions, *Polym. Int.*, 2010, 59 (4), 437-446.
- [68] Huang Z., Wang S., Li H., Tan Z., Thermal stability of several polyaniline/rare earth oxide composites III, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, 113, 667-671.
- [69] Li J., Peng T., Zhang Y., Zhou C., Zhu A., Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light, *Sep. Purif. Tech.*, 2018, 201, 120-129.
- [70] Zhu C.L., Chou S.W., He S.F., Liao W.N., Chen C.C., Synthesis of core-shell metal oxide/polyaniline nanocomposites and hollow polyaniline capsules, *Nanotechnology*, 2007, 18 (27), 275604.
- [71] Xu W., Zhao K., Niu C., Zhang L., Cai Z., Han C., He L., Shen T., Yan M., Qu L., Mai L., Heterogeneous branched core-shell SnO₂-PANI nanorod arrays with mechanical integrity and three dimensional electron transport for lithium batteries, *Nano Energy*, 2014, 8, 196-204.
- [72] Sedenkova I., Trchova M., Stejskal J., Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies, *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, 93, 2147-2157.
- [73] Rannou P., Nechtschein M., Aging studies on polyaniline: conductivity and thermal stability, *Synth. Met.*, 1997, 84, 755-756.
- [74] Li W., Wan M., Stability of polyaniline synthesized by a doping-dedoping-redoping-method, *J. Appli. Polym. Sci.*, 1995, 71 (4), 615-621.
- [75] Sadki S., Schottland P., Brodie N., Sabouraud G., The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, 283-293.
- [76] Diaz A.F., Kanazawa K.K., Gardini G.P., Electrochemical polymerization of polypyrrole, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1979, 635-636.
- [77] Fakhry A., Thèse « Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support. Applications aux (bio)capteurs. », *Université Pierre et Marie Curie*, 2014.
- [78] Stejskal J., Trchova M., Bober P., Moravkova Z., Kopecky D., Vrnata M., Prokes J., Varga M., Watzlova E., Polypyrrole salts and bases and their stability towards the loss of conductivity by deprotonation, *RSC Adv.*, 2016, 6, 88382-88391.
- [79] Blinova N.V., Stejskal J., Trchova M., Prokes J., Omastova M., Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation, *Eur. Polym. J.*, 2007, 43 (6), 2331-2341.
- [80] Sapurina I., Li Y., Alekseeva E., Bober P., Trchova M., Moravkova Z., Stejskal J., Polypyrrole nanotubes: the tuning of morphology and conductivity, *Polymer*, 2017, 113, 247-258.
- [81] Saville P., *Polypyrrole: Formation and Use*, Defence R&D Canada, 2005.
- [82] Yang H., Yu X., Meng H., Dou P., Ma D., Xu X., Nanoengineered three-dimensional hybrid Fe₂O₃@PPy nanotube arrays with enhanced electrochemical performances as lithium-ion anodes, *J. Mater. Sci.*, 2015, 50, 5504-5513.
- [83] Zhao Y., Li J., Wang N., Wu C., Dong G., Guan L., Fully Reversible Conversion between SnO₂ and Sn in SWNTs@SnO₂@PPy Coaxial Nanocable as High Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (35), 18612-18617.
- [84] Stejskal J., Trchova M., Conducting polypyrrole nanotubes: a review, *Chem. Pap.*, 2018, 72, 1563-1595.
- [85] Yang X., Zhu Z., Dai T., Lu Y., Facile fabrication of functional polypyrrole nanotubes via a reactive self-degraded template, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2005, 26 (21), 1730-1740.
- [86] Xu J., Li X., Liu J., Wang X., Peng Q., Li Y., Solution Route to Inorganic Nanobelt-Conducting Organic Polymer Core-Shell Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part A1 Polym. Chem.*, 2005, 43 (13), 2892-2900.
- [87] Liu R., Li D., Wang C., Li N., Li Q., Lü X., Spendelow J.S., Wu G., Core-shell structured hollow SnO₂-polypyrrole nanocomposite anodes with enhanced cyclic performance for lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 2014, 6, 73-81.

- [88] Yuan J., Chen C., Hao Y., Zhang X., Zou B., Agrawal R., Wang C., Yu H., Zhu X., Yu Y., Xiong Z., Luo Y., Li H., Xie Y., SnO₂/polypyrrole hollow spheres with improved cycle stability as lithium-ion battery anodes, *Alloys Compd.*, 2017, 691, 34-39.
- [89] Rojas D., Oro-Solé J., Gomez-Romero P., Spontaneous self-assembly of Cu₂O@PPy nanowires and anisotropic crystals, *Chem. Comm.*, 2009, 39, 5913-5915.
- [90] Cao Z., Yang H., Dou P., Wang C., Zheng J., Xu X., Synthesis of three-dimensional hollow SnO₂@PPy nanotube arrays via template-assisted method and chemical vapour-phase polymerization as high performance anodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, 209, 700-708.
- [91] Reza A.K., Environmental stability of electrochemically synthesized polypyrrole conducting polymers, *Int.J. Chem. Sci.*, 2004, 2 (4), 483-488.
- [92] Tabaciarova J., Micusik M., Fedorko P., Omastova M., Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements, *J. Polym. Degr. Stab.*, 2015, 120, 392-401.
- [93] Chen X.B., Issi J.P., Devaux J., The stability of polypyrrole and its composites, *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 1515-1518.
- [94] Ricks-Laskoski H.L., Buckley L.J., Twenty-year aging study of electrically conductive polypyrrole films, *Synth. Met.*, 2006, 156, 417-419.
- [95] Eisazadeh H., Studying the characteristics of polypyrrole and its composites, *World J. Chem.*, 2007, 2 (2), 67-74.

Chapitre 4 :

Ajouts d'additifs dans la
nanothermite Al/SnO₂

Sommaire du chapitre

Introduction	120
I. Ajout de polyaniline (PAni) dans la composition Al/SnO₂	121
I.1 Protocole de synthèse	121
I.2. Caractérisations du polymère synthétisé	122
I.3. Sensibilités des nanothermites Al/SnO ₂ /PAni_X	124
I.4. Réactivité des nanothermites Al/SnO ₂ /PAni_X	129
I.5. Conclusion intermédiaire.....	134
II. Ajout de polypyrrole (PPy) dans la composition Al/SnO₂	136
II.1. Protocole de synthèse	136
II.2. Caractérisations des additifs polymère : commercial et synthétisé.....	137
II.3. Formulations des nanothermites Al/SnO ₂ +PPy_X et Al/SnO ₂ /PPy_X.....	144
II.4. Sensibilités des nanothermites Al/SnO ₂ +PPy_X et Al/SnO ₂ /PPy_X.....	146
II.5. Réactivité des nanothermites Al/SnO ₂ +PPy_X et Al/SnO ₂ /PPy_X.....	155
II.6. Conclusion intermédiaire.....	164
Conclusion	167
Références bibliographiques	169

Introduction

Ce chapitre se concentre sur l'ajout de composés ternaires dans la composition nanothermite Al/SnO₂. Cet ajout s'effectue de manière pulvérulente lors de la formulation du mélange énergétique.

Dans une première partie, le polymère conducteur polyaniline est introduit. Ce polymère est synthétisé au laboratoire et, après des caractérisations physico-chimiques, est ajouté au mélange énergétique. Les propriétés de sensibilité et de réactivité de la formulation Al/SnO₂/PAni_X sont discutées selon la teneur d'additif introduit dans la nanothermite Al/SnO₂.

La seconde partie s'intéresse à l'introduction du polymère polypyrrole soit sous forme de produit commercial soit synthétisé au laboratoire. La polymérisation du pyrrole permet l'élaboration de structure fibreuse de polymère. Tout comme pour la polyaniline, l'insertion du polypyrrole est étudiée au travers de la détermination des propriétés de sensibilités mécaniques et électrostatiques mais également vis-à-vis des propriétés réactives, pour différentes teneurs massiques en polymère.

I. Ajout de polyaniline (PAni) dans la composition Al/SnO₂

Afin de faciliter le suivi des différentes nanothermites ternaires dans les parties à venir (Chapitres 4 et 5), une nomenclature spécifique à chaque type d'ajout d'additif a été mise en place :

- Lors de l'ajout de produits commerciaux les nanothermites seront nommées Al/SnO₂+Y (Y étant l'additif sélectionné).
- Lors de l'introduction de produits synthétisés au laboratoire, les nanothermites seront identifiées comme Al/SnO₂/Y (Y étant l'additif sélectionné).

En fin de nomenclature sera également ajouté le taux massique de polymère contenu dans la composition énergétique (X = le taux massique d'additif). À titre d'illustration, pour 5 % de polypyrrole (PPy) commercial dans la nanothermite, la composition sera notée Al/SnO₂+PPy_5.

I.1 Protocole de synthèse

Le polymère conducteur polyaniline (PAni) est synthétisé au laboratoire selon les travaux de Zhang et al. [1]. La polymérisation *in situ* de l'aniline est réalisée à froid avec le persulfate d'ammonium (APS, (NH₄)₂S₂O₈) comme oxydant et d'après un rapport molaire $\frac{\text{Monomère}}{\text{Oxydant}}$ équivalent à 0,9 ($n_{\text{aniline}} = 5,37 \times 10^{-4}$ mol et $n_{\text{APS}} = 5,91 \times 10^{-4}$ mol).

Le protocole de synthèse peut être décrit comme suit :

- Dans un ballon de 250 mL, une solution de 70 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 M est mélangée par agitation magnétique. Le ballon est maintenu à une température de 5 °C.
- 615,4 µL d'aniline (C₆H₅NH₂) est ajouté à la solution et le mélange est agité pendant 1 heure à froid.
- Dans une fiole jaugée de 10 mL, 1,6839 g d'APS est dissout à froid dans de l'eau distillée durant 1 heure.
- La solution d'APS est ajoutée à la solution d'aniline acidifiée.
- Le milieu réactionnel est agité à froid durant 20 heures. Durant la polymérisation, la couleur de la solution évolue passant du violet, à bleu puis à un vert très foncé.
- La récupération du polymère s'effectue par filtration sur Büchner.
- Le solide de couleur verte très foncée est séché durant une nuit à 80 °C sous vide.

I.2. Caractérisations du polymère synthétisé

L'identification des fonctions chimiques du polymère synthétisé est entreprise par une analyse IRTF (**Figure 1**).

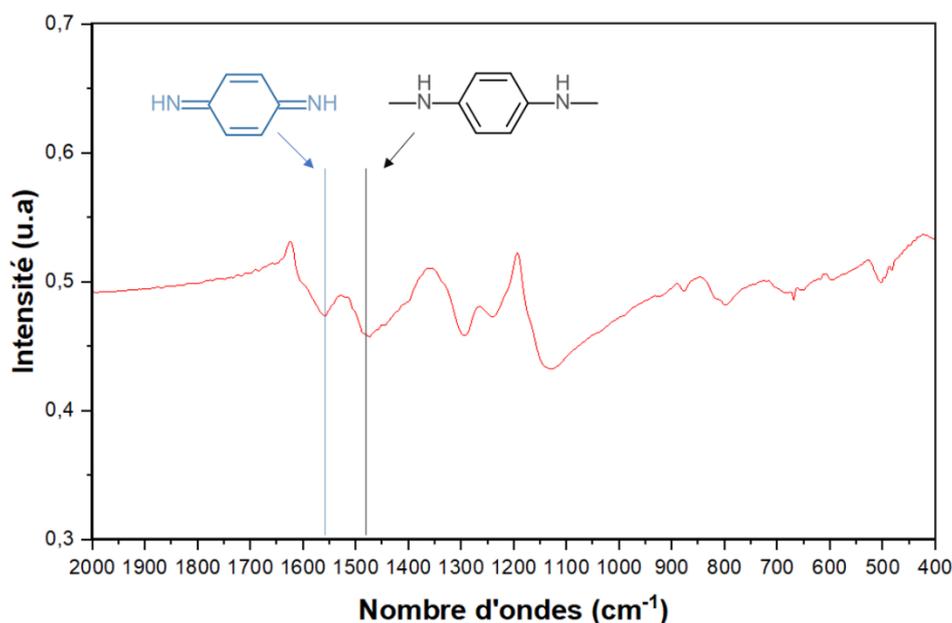


Figure 1 : Spectre IRTF de la polyaniline synthétisée. En bleu identification du noyau quinoïde et en noir celui du noyau benzoïde. La succession de ces noyaux correspond à la représentation de la polyaniline.

Les bandes d'absorption du spectre infrarouge se regroupent selon deux domaines de nombres d'ondes, à savoir entre 1600 et 1100 cm⁻¹ et entre 900 et 400 cm⁻¹ [2].

- Au sein du premier domaine, les bandes de vibrations des unités quinoïdes (Q, en bleu en **Figure 1**) et benzoïdes (B, en noir en **Figure 1**) à 1558 et 1473 cm⁻¹, respectivement, attestent de la polymérisation réussie de l'aniline [2]. La bande de vibration d'élongation de la liaison C-N de l'amine aromatique à 1292 cm⁻¹ ainsi que celle de déformation de la liaison C-H dans l'enchaînement des unités quinoïdes et benzoïdes (Q=NH⁺-B ou B-NH⁺-B) à 1128 cm⁻¹ confirment cette structure. La forme conductrice (sel d'émeraldine) du polymère est également vérifiée avec la bande de vibration d'élongation C-N⁺ à 1240 cm⁻¹ [3].
- Dans le domaine des plus faibles nombres d'ondes, ce sont les bandes de vibrations de déformation de la liaison C-H du cycle aromatique qui sont visibles, notamment à 595 cm⁻¹ ou encore 503 cm⁻¹ [4].

La polyaniline synthétisée se trouve donc dans sa forme conductrice (le sel d'émeraldine) d'après l'analyse en spectroscopie infrarouge. La conductivité électrique de cet échantillon est mesurée à 1,78 x 10⁻¹ S/cm. Cette valeur de conductivité électrique se situe dans les ordres de grandeurs observés

pour la polyaniline dopée, à savoir entre 10^{-3} S/cm et 10^2 S/cm, selon les paramètres de synthèse et de caractérisation du polymère mis en œuvre par les différents auteurs [5-7].

La morphologie du polymère est caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB - **Figure 2**). Les images montrent une morphologie non définie ayant une apparence de granulés de taille moyenne égale à 75 ± 15 nm. L'équipe de Tang *et al.* [8] compare cette structure à de multiples petits récifs de corail décorés de nano-granules. Cette structure provient de l'auto-assemblage du polymère à partir des oligomères d'aniline en milieu acide [3, 8-9].

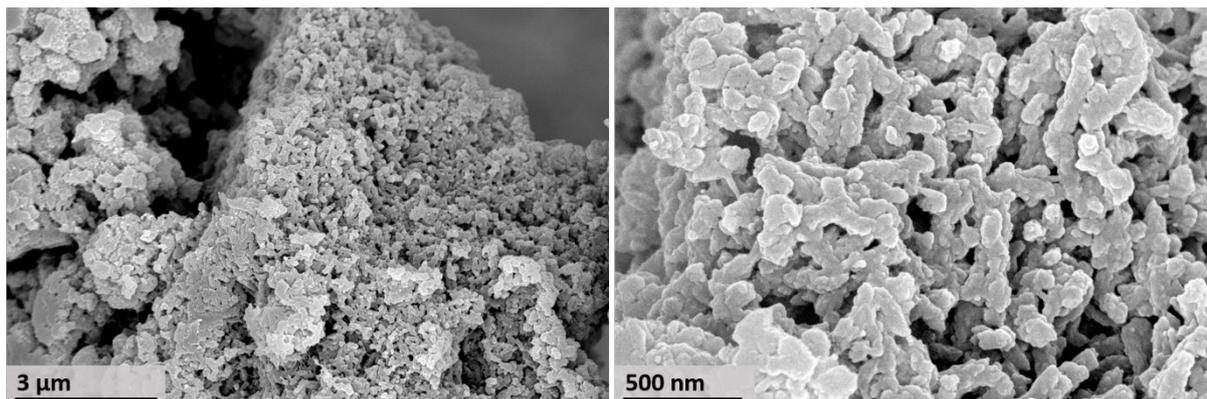


Figure 2 : Image MEB de la polyaniline synthétisée.

Une analyse thermogravimétrique est réalisée pour connaître le comportement thermique du polymère lors de la montée en température. Deux pertes en masses sont observées (**Figure 3**).

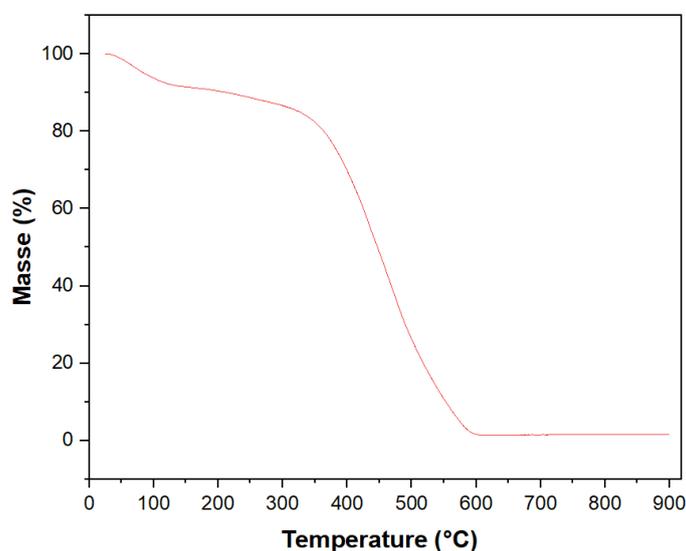


Figure 3 : Courbe thermogravimétrique de la polyaniline synthétisée sous air entre 25 et 900 °C.

La première perte en masse (9,6 %) est enregistrée entre 25 et 200 °C et correspond à l'élimination d'eau et de solvant (éthanol) contenus dans les chaînes de polymère mais également des sous-produits (HCl) résultant de la polymérisation [10]. La seconde perte en masse, majoritaire (88,2 %), a lieu entre

300 et 600 °C et est attribuée à la décomposition des chaînes carbonées du polymère [11]. Des résidus non volatils de la dégradation du polymère sont retrouvés dans le creuset (1,5 %) [12].

Une analyse en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est également réalisée sur le polymère conducteur (**Figure 4**).

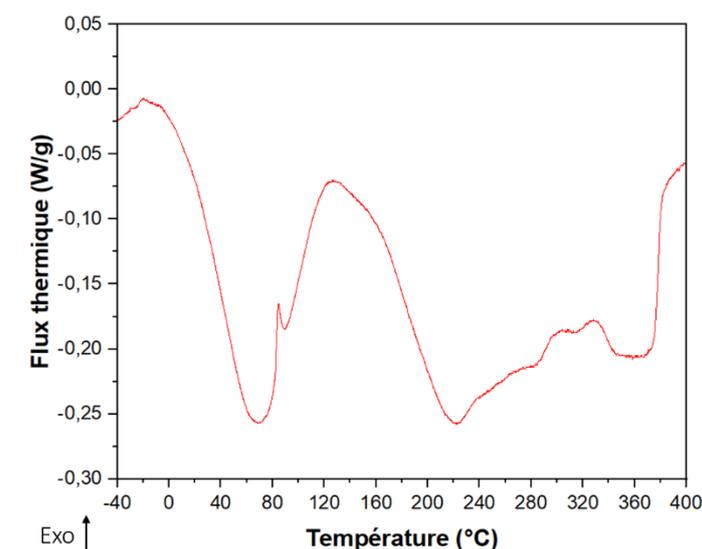


Figure 4 : Courbe d'analyse DSC de la PANi synthétisée.

Plusieurs phénomènes thermiques sont observés entre 0 et 400 °C. Tout d'abord un endotherme est noté sur la plage de température 0 et 125 °C, endotherme qui se décompose en deux phénomènes à 70 °C et 90 °C. Ces endothermes peuvent être attribués aux molécules d'eau adsorbées à la surface des particules et dans le volume de l'échantillon [12-13]. Un second pic endothermique est enregistré entre 130 et 400 °C se divisant en deux phénomènes également : le premier entre 130 et 330 °C et un second entre 330 et 400 °C. D'après l'analyse ATG (**Figure 3**), une perte en masse atteste que la décomposition du polymère a lieu sur cette gamme de température. Ainsi, cet endotherme correspond à la décomposition des chaînes carbonées de la polyaniline.

I.3. Sensibilités des nanothermites Al/SnO₂/PAni_X

La polyaniline est ajoutée de manière pulvérulente dans le milieu énergétique lors de la formulation de la nanothermite Al/SnO₂ selon un rapport d'équivalence de 1,2. Les nanothermites ternaires sont préparées avec le dioxyde d'étain SnO₂ fourni par Sigma Aldrich (SnO₂ SA). La teneur massique de polymère au sein de la nanothermite est modulée entre 1 et 50 %, à savoir ; 1,0 %, 2,0 %, 2,7 %, 3,1 %, 4,8 %, 10,0 %, 20,0 %, 30,0 % et 50,0 %.

D'un point de vue expérimental, le polymère synthétisé est ajouté à l'oxyde d'étain et à l'aluminium dispersés dans l'acétonitrile selon le protocole établi dans le Chapitre 3. Pour améliorer la dispersion du polymère dans le milieu énergétique, les vitesses de rotations sont augmentées passant de 300 rpm à 400 rpm et 100 à 130 rpm respectivement pour l'agitation magnétique et l'évaporation du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif.

Le **Tableau 1** regroupe les valeurs de seuils de sensibilités mécaniques et électrostatiques déterminées pour la nanothermite binaire (Al/SnO₂ SA) et les formulations ternaires Al/SnO₂/PAni_X.

Pour rappel, l'ajout d'un additif au sein de la composition énergétique influence les propriétés de sensibilités mécaniques et électrostatiques (Chapitre 3). Selon les propriétés mécaniques et thermiques de l'additif, il est possible d'intensifier la formation de points chauds dans le milieu énergétique, conduisant à l'activation de la réaction d'aluminothermie pour une énergie d'allumage abaissée.

Tableau 1 : Effet de la teneur massique de la polyaniline synthétisée (X) sur les sensibilités mécaniques et électrostatiques des nanothermites Al/SnO₂/PAni_X et de la nanothermite binaire Al/SnO₂ (teneur massique X = 0). Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des normes et/ou références de tests de sensibilités.

Teneur massique PPy (X) dans Al/SnO ₂ /PAni_X	0	1	2	3,1	4,8	10	20	30	50
DES (mJ)	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	38,15
Friction (N)	40	160	168	> 360	192	> 360	> 360	> 360	> 360
Impact (J)	47,5	> 100	35	70	50	40	35	40	45

Comme attendu, l'ajout de polyaniline influence les propriétés de sensibilités électrostatiques et mécaniques. Pour comprendre la portée de la présence du polymère dans la composition Al/SnO₂, chacune des sollicitations est discutée de manière distincte.

Sensibilité à la décharge électrostatique

Selon le **Tableau 1**, le seuil de sensibilité à l'étincelle de la nanothermite enrichie en PAni reste extrêmement bas avec une valeur < 0,21 mJ pour un taux allant de 1 à 30 % en masse. Ce résultat conforte l'idée que la substance énergétique, malgré l'ajout de polymère conducteur, reste dangereuse à la manipulation étant donné que le corps humain est capable de délivrer une énergie

électrostatique allant jusqu'à 20 mJ (Chapitre 1, [14-17]). Cette référence n'est dépassée que pour un taux de PANi de 50 %, pour lequel une quantité minimale d'énergie à fournir de 38,15 mJ a été déterminée pour initier la réaction de combustion du mélange. Malgré ce taux élevé de polyaniline ajouté au système énergétique, le seuil de sensibilité ne se relève pas de manière significative puisque comme reporté dans la littérature l'introduction de seulement 5 % de nanofibres de polyaniline de conductivité similaire (0,1 S/cm) permettait d'atteindre une valeur seuil de 120 mJ [2].

Ce résultat est donc relativement surprenant étant donné de bonnes propriétés de conduction de l'additif ($\sigma = 1,78 \times 10^{-1}$ S/cm) par rapport à la thermitte de référence Al/SnO₂ ($\sigma = 2,22 \times 10^{-5}$ S/cm). Une explication qui peut être avancée pour expliquer le relèvement très tardif (à fort taux de PANi) du seuil de sensibilité à l'étincelle de la composition énergétique Al/SnO₂, serait une mauvaise dispersion de l'additif conducteur au sein de la composition. Cette explication s'appuie sur l'analyse réalisée en microscopie électronique à balayage (**Figure 5**) qui montre une dispersion inhomogène dans le volume des composants (polymère, oxyde et aluminium). Le polymère se présente sous forme d'agglomérats pouvant être très larges pour les fortes teneurs en polymère (**Figure 5** - 30 %), ainsi il n'est pas dans l'ensemble du milieu énergétique et son effet désensibilisant est de ce fait minimisé.

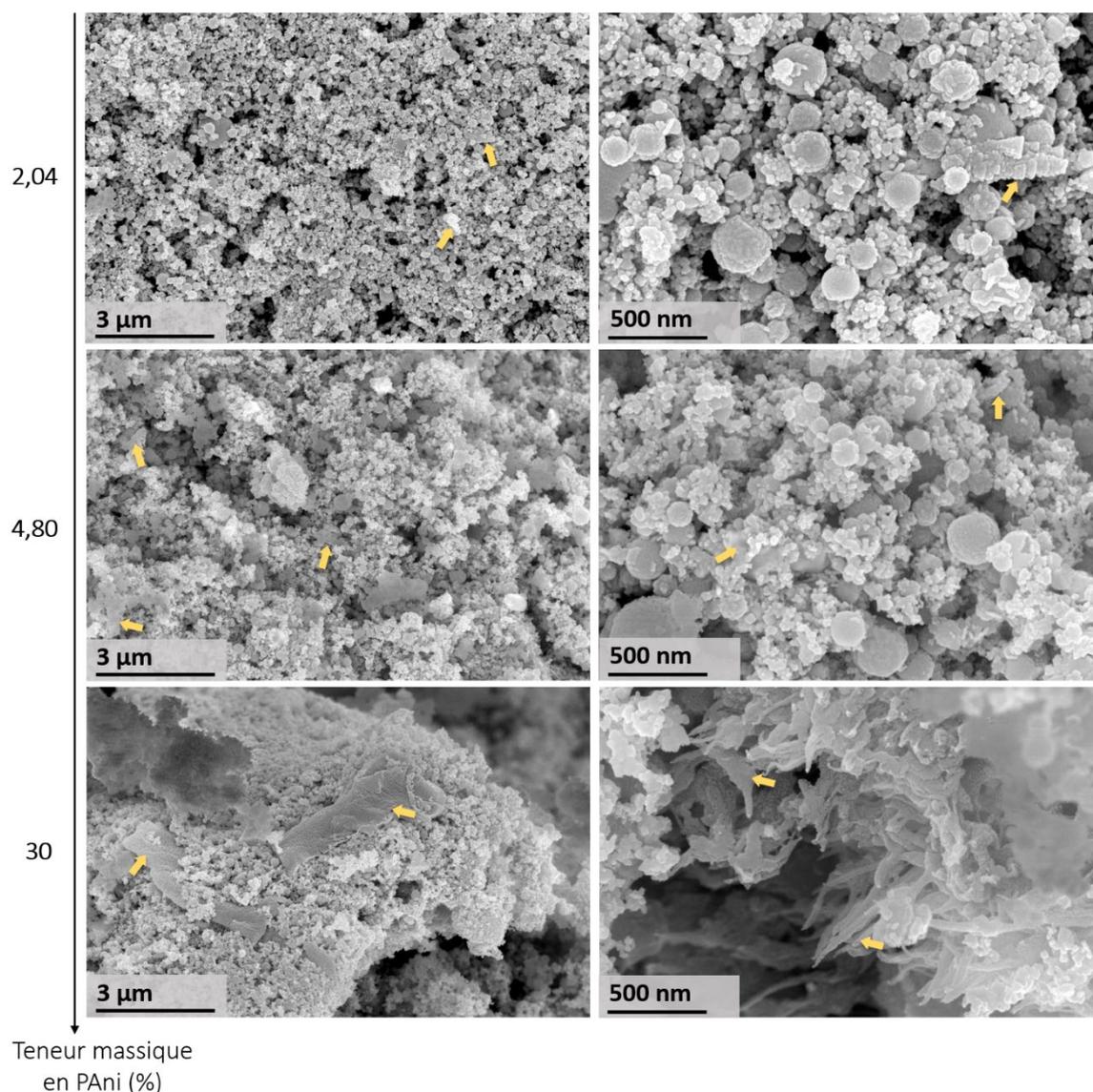


Figure 5 : Images MEB des nanothermites Al/SnO₂/PAni_2,0, Al/SnO₂/PAni_4,8 et Al/SnO₂/PAni_30,0 Les flèches jaunes indiquent la présence de polyaniline au sein du milieu énergétique.

Dès lors, il apparaît difficile d'établir un réseau conducteur continu dans l'ensemble du système énergétique dans le but de dissiper les charges électrostatiques et ainsi éviter l'accumulation des charges à la surface des réactifs conduisant à l'échauffement local (origine de la réaction d'aluminothermie). La présence du polymère conducteur dans le milieu énergétique n'est pas suffisante pour permettre le relèvement du seuil. Il faut également que ce composé soit bien dispersé pour garantir une dissipation de charges dans tout l'échantillon.

Sensibilité à la friction

Lors de l'ajout de polymère conducteur, une importante désensibilisation à la friction de la nanothermite Al/SnO₂ SA est notée avec des valeurs comprises entre 160 et au-delà de 360 N (**Tableau**

1). Pour rappel, la nanothermite de référence est considérée comme sensible [18-19], avec une valeur seuil déterminée à 40 N, soit bien inférieure à la valeur de la norme des Nations Unies fixée à 80 N pour une matière autorisée à être transportée sur les voies publiques [20]. Dès une faible introduction de polymère dans la composition énergétique, le seuil de sensibilité est rehaussé par un facteur 4 passant de 40 N à 160 N pour 1 % en masse d'additif, classant la formulation comme modérément sensible [18]. Par la suite, avec un taux de PANi au moins équivalent à 10 %, la formulation Al/SnO₂/PANi devient insensible avec un seuil de sensibilité supérieur à 360 N. L'explication de cette désensibilisation progressive à la friction peut provenir des propriétés de lubrification du polymère [21-22]. En effet, la polyaniline peut être décrite comme un empilement de chaînes linéaires qui peut, durant un phénomène de friction, absorber de l'énergie via le glissement des plans polymériques entre eux. Dès lors, l'énergie restante devient insuffisante pour allumer la composition énergétique Al/SnO₂. Il faut donc fournir plus d'énergie pour la réaction de combustion, c'est à dire augmenter la force de frottement. La présence de polymère permet donc le relèvement du seuil à cette sensibilité par un besoin en énergie plus important pour déclencher la réaction d'aluminothermie.

Sensibilité à l'impact

La nanothermite binaire Al/SnO₂ est considérée comme insensible (47,5 J) [18,23] à ce stimulus, se situant au-delà de la norme internationale fixée à 2 J concernant le transport matériaux énergétiques [20]. D'après le **Tableau 1**, l'insertion de l'additif conducteur conduit à une sensibilisation de la nanothermite avec les valeurs de sensibilité comprises entre 35 et 70 J. Néanmoins, toutes ces valeurs seuils étant nettement au-dessus de 2 J, les compositions Al/SnO₂/PANi peuvent être manipulées sans risque spécifique au regard de ce type de sollicitation.

Selon le **Tableau 1**, l'ajout de 1 % en masse de polyaniline est difficilement interprétable puisque la nanothermite ternaire montre un seuil de sensibilité supérieur à 100 J tout comme la nanothermite binaire Al/SnO₂. À partir d'un ajout de 2 % en masse de polyaniline, une très nette sensibilisation est notée. Les nanothermites enrichies en PANi présentent des seuils de l'ordre de 35 à 70 J. Cette tendance peut s'expliquer par la présence d'agrégats de polymère au sein du mélange Al/SnO₂ comme évoqué précédemment pour l'interprétation de l'évolution du seuil de sensibilité à l'étincelle. La présence de ces agrégats de PANi peut impacter le phénomène de diffusion thermique dans le milieu Al/SnO₂. Le **Tableau 2** rassemble ces différentes propriétés pour les constituants des compositions énergétiques Al/SnO₂/PANi (en tenant compte de l'alumine présente en surface de l'aluminium).

Tableau 2 : Quelques propriétés thermiques et mécaniques des différents composants des nanothermites ternaires enrichies en polyaniline.

	Al	Al ₂ O ₃	SnO ₂	Polyaniline
Conductivité thermique (W/m.K)	237 [24]	27,3 [25-26]	30 [27]	0,5 - 0,6 [28]
Diffusivité thermique (cm²/s)	8,6 x 10 ⁻¹ – 9,4 x 10 ⁻¹ [29]	8,0 x 10 ⁻² [26]	-	10 ⁻³ [30-31]
Module de Young (GPa)	65-66 [32]	120 [33]	100 [34]	8,1 x 10 ⁻³ – 10,0 x 10 ⁻³ [35]

D'après le **Tableau 2**, la polyaniline montre un caractère isolant thermique très prononcé au contraire des autres constituants du mélange. Pour comprendre l'influence du polymère lors de l'impact, un rappel sur la réaction thermité lors de la sollicitation à l'impact peut être utile. Sous l'effet d'un choc, les nanothermites sont soumises à un régime d'oxydation des particules d'aluminium suivant un mécanisme de diffusion contrôlée [36-37]. L'ajout d'un additif peu conducteur thermique - qui transmet difficilement la chaleur (**Tableau 2**, polyaniline) – peut perturber le mécanisme de diffusion classique [38]. Le polymère agit comme une barrière thermique qui accumule de la chaleur très localement, générant par la suite des points chauds au sein du mélange. La formation de ces points chauds est responsable de l'allumage des compositions nanothermites. Ainsi, la présence de composés isolants thermiques qui ont tendance à s'agglomérer au sein du volume du système énergétique, est source de sensibilisation à l'impact pour les formulations nanothermites.

I.4. Réactivité des nanothermites Al/SnO₂/PAni_X

Réactivité en milieu non confiné

La réactivité des compositions Al/SnO₂ enrichies en polyaniline a d'abord été étudiée en milieu ouvert par allumage flash optique (**Figure 6**). À titre de comparaison, la nanothermite de référence Al/SnO₂ SA est ajoutée à la **Figure 6 a**.

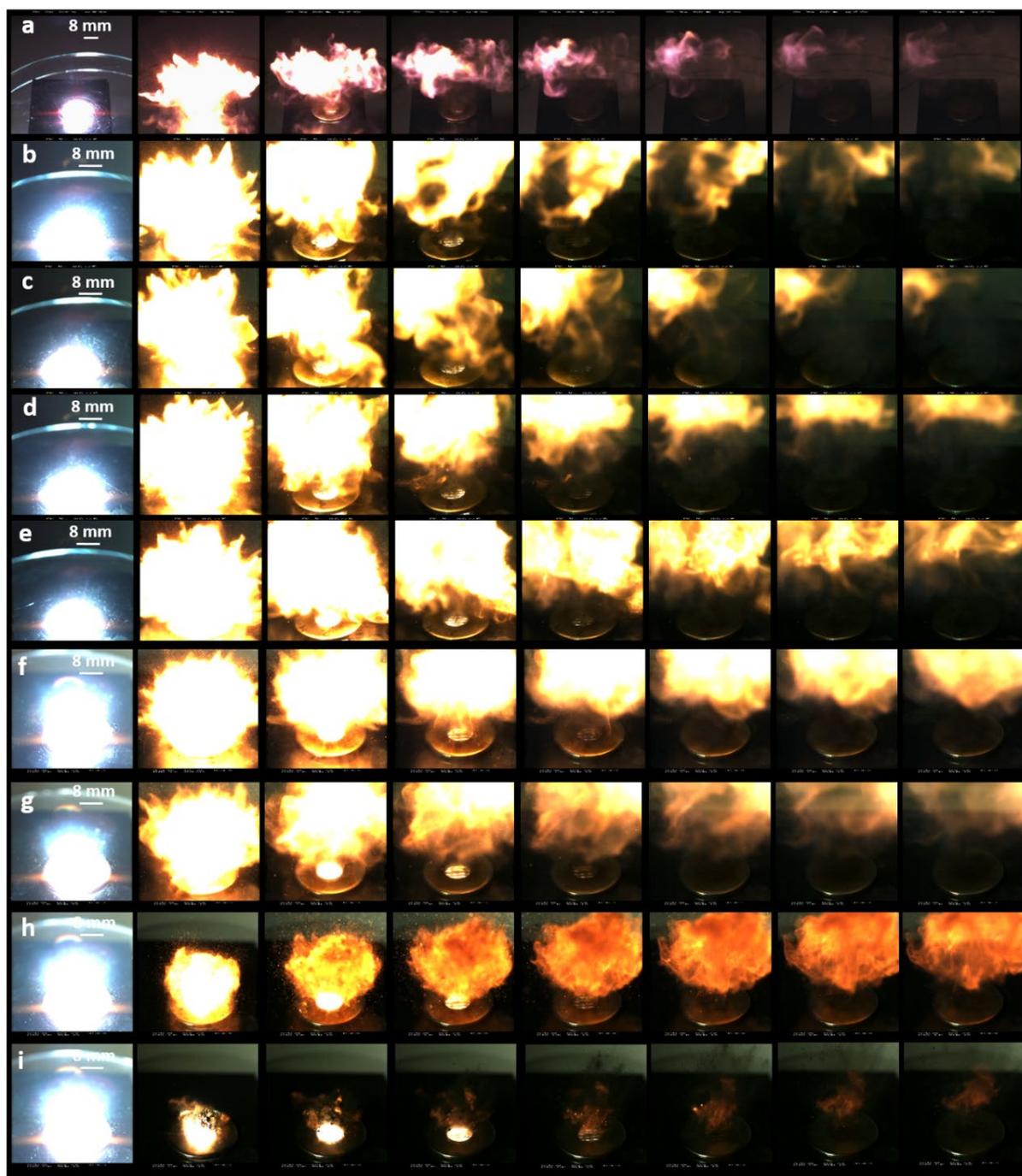


Figure 6 : Images de combustion par allumage optique des mélanges énergétiques : (a) Al/SnO_2 , (b) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{1,0}$, (c) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{2,0}$, (d) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{3,1}$, (e) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{4,8}$, (f) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{10,0}$, (g) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{20,0}$, (h) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{30,0}$ et (i) $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{PAni}_{50,0}$. L'intervalle de temps entre chaque image est de 0,5 ms.

La réaction de combustion de la thermité Al/SnO_2 , sans polymère, est totale, violente et s'effectue très rapidement (**Figure 6 a**). La durée de la réaction de combustion est déterminée proche de $3,4 \pm 0,1$ ms (34 images).

Lors de l'ajout de polyaniline dans la composition énergétique, l'ensemble des réactions de combustion (**Figure 6 b – i**) restent totales, aucun résidu de réactifs ne subsiste sur le support en verre

placé au-dessus du dispositif d'allumage mais la durée du phénomène de combustion s'allonge. Lors de la réaction de combustion de la composition Al/SnO₂/PAni_50,0 beaucoup de projections sont notées.

L'étude du nombre d'images sur l'enregistrement vidéo complet de chaque combustion est menée pour déterminer la durée approximative de réaction de combustion (**Figure 6**). Alors que pour la composition binaire le nombre d'images est de l'ordre de 34, ce nombre augmente progressivement avec le taux massique de polymère dans le milieu énergétique à savoir ; 39 images pour 1,0 %, 47 images pour 2,0 %, 53 images pour 3,1 % et 55 images pour 4,8 %, 95 images pour 10,0 %, 66 images pour 20,0 %, 120 images pour 30,0 % et 132 images pour 50 %. Ainsi, les réactions de combustions s'allongent en fonction de la teneur massique de polymère passant de $3,4 \pm 0,1$ ms pour Al/SnO₂ à $3,9 \pm 0,1$ ms, $4,7 \pm 0,1$ ms, $5,3 \pm 0,1$ ms, $5,5 \pm 0,1$ ms, $9,5 \pm 0,1$ ms, $6,6 \pm 0,1$ ms, $12 \pm 0,1$ ms et $13,2 \pm 0,1$ ms pour des teneurs en PAni de, respectivement 1,0 %, 2,0 %, 3,1 %, 4,8 %, 10,0 %, 20,0 %, 30,0 % et 50,0 %. Parmi ces valeurs, celle obtenue pour 20 % ne suit pas cette tendance croissante avec la teneur massique de polymère. Ceci pourrait provenir d'une répartition peu homogène du polymère dans le milieu énergétique comme déjà évoqué précédemment lors de l'analyse microstructurale réalisée par microscopie électronique (**Figure 5**), qui laisserait coexister des domaines microscopiques voire macroscopiques exempts de polymère donc avec une réactivité proche de la thermitte de référence Al/SnO₂.

Concernant, l'aspect visuel de la réaction d'aluminothermie pour le système sans polymère Al/SnO₂, un intense flash lumineux est remarqué dès le déclenchement de l'allumeur optique. Le panache de fumées visible lors de la combustion présente des couleurs dans les tons pourpres caractéristiques de très fortes valeurs de températures, au-delà de 3730 °C [39-40]. Le comportement de cette même formulation enrichie en polyaniline est quelque peu différent selon la teneur en additif dans le mélange Al/SnO₂. En effet, pour des teneurs en PAni inférieures à 30 %, la réaction de combustion est décrite par un panache de particules incandescentes de couleur jaune/blanc traduisant des températures élevées. Pour des taux supérieurs, non seulement la gerbe de combustion montre une succession de crépitements (plus ou moins rapprochés dans le temps) mais également une couleur plutôt jaune/orangée suggérant une température de réaction plus basse. De plus, il semble que la réaction Al/SnO₂ soit plus difficile à activer suivant ces taux de 30 à 50 % et que la durée de réaction soit fortement augmentée, en particulier pour le taux le plus élevé. Le polymère, de nature inerte, influence la réaction d'aluminothermie. Ce sont les propriétés thermiques du polymère, montrant un caractère isolant avec une faible diffusivité thermique (10^{-3} cm²/s [30-31]) et une faible conductivité thermique (0,5 – 0,6 W/m.K [28]), qui sont à l'origine de cet abaissement de température. Le polymère est un obstacle à la propagation de la combustion en raison de son aptitude à accumuler de l'énergie

pour sa décomposition endothermique. Ce phénomène thermique conduit à un abaissement de la température du front de flamme (par rapport à une thermitite sans additif).

Des analyses thermiques DSC ont été menées sur les compositions énergétiques Al/SnO₂, Al/SnO₂/PAni_2,0 et Al/SnO₂/PAni_50,0 (**Figure 7**). Elles ont été réalisées en milieu ouvert sous un flux d'argon (100 mL/min) et selon une rampe de température de 10 °C/min. Avec une vitesse de montée en température bien plus faible que celle mises en œuvre lors des études de réactivité (allumage flash optique ou chimique) ces analyses ne permettent pas de reproduire à l'identique le mécanisme réactionnel de la réaction d'aluminothermie [41-42]. Elles permettent tout de même d'apporter des caractéristiques thermiques comparatives sur un même mélange énergétique présentant différentes teneurs massiques d'additif comme il est question dans ce travail. D'après la **Figure 7**, les trois compositions montrent un phénomène exothermique aux alentours de 500 °C. Cet exotherme correspond à la réaction d'aluminothermie entre l'aluminium solide et l'oxyde d'étain (IV) [43-44]. L'enthalpie mesurée diffère pour les trois compositions : alors que l'énergie libérée par la thermitite binaire Al/SnO₂ est déterminée égale à - 652 J/g, celle-ci diminue avec le taux croissant de polymère passant de - 602 J/g pour 2 % en masse de PAni à - 225 J/g pour 50 %. La présence du polymère influence la réaction d'aluminothermie en abaissant l'énergie libérée.

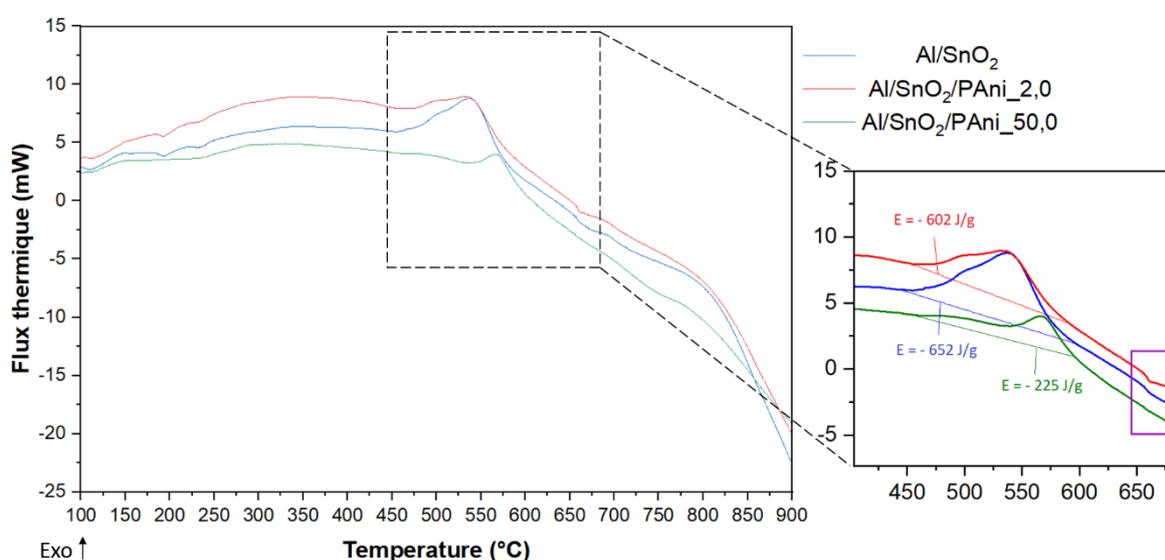


Figure 7 : Courbes d'analyses DSC (en creusets ouverts) pour les compositions énergétiques binaire et enrichies en PAni (2 et 50 % en masse de PAni). L'insert est un zoom sur la gamme de température 400 – 700 °C. Sur cet insert l'encadré violet met en évidence l'endotherme lié à la fusion de l'aluminium.

L'étude des températures onset et de crête de ce pic exothermique montre également des différences entre les températures relevées pour la thermitite binaire et celles enrichies en polymère (**Tableau 3**).

Tableau 3 : Températures onset et de crête liées au pic exothermique de la Figure 8 concernant les différentes compositions Al/SnO₂, Al/SnO₂/PAni_2,0 et Al/SnO₂/PAni_50,0.

	Al/SnO ₂	Al/SnO ₂ /PAni_2,0	Al/SnO ₂ /PAni_50,0
Température onset (°C)	472	477	536
Température de crête (°C)	540	538	568

L'insertion du polymère dans le milieu énergétique modifie les températures en raison de sa décomposition qui débute dès 300 °C (**Figure 3, Figure 4**). Le retard observé entre les températures de la thermité binaire et les compositions avec de la PAni semble se corrélérer à la teneur massique ; c'est-à-dire que plus il y a de polymère présent dans la nanothermite, plus il faut monter en température pour activer la réaction d'aluminothermie. Enfin, toujours à partir de l'analyse DSC, il peut être noté un pic endothermique autour de 660 °C qui correspond à la température de fusion de l'aluminium à 660 °C (encadré violet en **Figure 7**) [43-44].

Réactivité en milieu confiné

L'étude de la réactivité en milieu confiné nécessite l'élaboration de matière énergétique en quantité non négligeable (entre 500 à 700 mg selon la composition pour un tir en tube). Afin de ne pas multiplier les risques liés à de nombreuses manipulations, la mise en tube n'est effectuée que si la composition est considérée comme non sensible pour les trois types de sollicitations (selon les normes [14-17,20]).

D'après les résultats, le relèvement du seuil à la DES de la nanothermite Al/SnO₂, pour une manipulation et/ou un transport en toute sécurité [14-17], demande une teneur massique en PAni très importante ; de l'ordre de 50 % en masse. Une tentative de brûlage en tube (milieu confiné) a été réalisée avec cette composition et le résultat a été peu concluant. En effet, aucune réactivité n'a été notée pour cette composition en dépit de l'utilisation d'un allumeur pyrotechnique. Le volume de polymère polyaniline dans le milieu énergétique représente 77 % de l'échantillon, ce qui est considérable, et réduit drastiquement le caractère énergétique du système étudié.

1.5. Conclusion intermédiaire

La polyaniline, polymère conducteur intrinsèque, a été synthétisée au laboratoire et introduite dans la composition énergétique Al/SnO₂ selon différentes teneurs massiques (1 à 50 %). Le polymère synthétisé se présente sous l'apparence de nanogranules de conductivité électrique estimée à $1,78 \times 10^{-1}$ S/cm.

Des résultats mitigés en termes de sensibilités sont mis en évidence lors de l'introduction de polyaniline au sein de la nanothermite Al/SnO₂. Pour la sensibilité à la décharge électrostatique, un relèvement du seuil n'est noté pour un très fort taux de polymère dans le milieu énergétique (50 % en masse, DES = 38,25 mJ). La faible dispersion de l'additif ainsi que la forte agglomération de la PANi dans le milieu énergétique explique la difficulté de relèvement du seuil. Une mauvaise dispersion de l'additif ne permet pas d'obtenir de chemins de conduction continus au travers de l'ensemble de la matière énergétique, dès lors il est difficile de dissiper les charges électrostatiques, générées par le test à l'étincelle, afin d'éviter la formation de points chauds initiateurs de la réaction de combustion. De par sa mauvaise distribution dans le système Al/SnO₂, le polymère ne peut pas assurer son rôle de désensibilisant et cela malgré de bonnes propriétés de conductivité électrique ($\sigma = 1,78 \times 10^{-1}$ S/cm). Au niveau des sensibilités mécaniques, les sensibilités sont contrastées avec l'ajout de polyaniline. Une désensibilisation à la friction est notée dès l'introduction de l'additif polyaniline avec une valeur seuil de 160 N (pour 1 % en masse de PANi) contre 40 N pour la thermitte binaire Al/SnO₂. Les propriétés de lubrifications de ce polymère expliquent ce relèvement de seuil par le glissement des plans polymériques permettant l'absorption de l'énergie ; il faut alors fournir plus d'énergie pour activer la réaction d'aluminothermie (seuil de sensibilité relevé). Néanmoins, une sensibilisation à l'impact est remarquée avec des valeurs de sensibilité faibles, jusqu'à 35 J (Al/SnO₂/PANi_2). En raison de faibles propriétés thermiques de la polyaniline, les agrégats de polymère accumulent la chaleur très localement ce qui conduit à la formation de points chauds et d'un allumage précoce de la nanothermite. Malgré cette sensibilisation, les valeurs de sensibilités se situent bien au-dessus des normes (2 J). Ainsi, ces compositions ne présentent pas de risques à la manipulation et au transport.

Concernant la réactivité, l'introduction de polymère conducteur montrant un caractère inerte d'un point de vue pyrotechnique influence la réaction de combustion notamment pour les forts taux en additif. En dessous de 30 % en masse de PANi, les réactions de combustion des compositions enrichies en polymère sont très similaires à la thermitte binaire (facilité d'allumage, combustion totale...) même si des temps de réactions plus longs ont été observés en fonction de la quantité de PANi mise en œuvre. Pour des teneurs massiques très élevées (> 30 % en masse), l'énergie libérée est plus faible ce qui

conduit à des réactions de combustion moins vives que pour la thermité binaire (pouvant même être inexistantes en configuration fermée).

II. Ajout de polypyrrole (PPy) dans la composition Al/SnO₂

L'insertion de l'additif polypyrrole au sein de la nanothermite Al/SnO₂ AA s'effectue à partir de deux composés distincts : un polypyrrole commercial fourni par la société Sigma Aldrich (États-Unis) et un polymère synthétisé au laboratoire. Les deux polymères polypyrrole sont introduits dans la composition énergétique de manière pulvérulente. Avant de caractériser les composés organiques et les nanothermites ternaires, le protocole de synthèse du polypyrrole élaboré au laboratoire est détaillé.

II.1. Protocole de synthèse

Le polymère conducteur polypyrrole a été synthétisé au laboratoire, sous forme de nanotubes à partir des travaux de Sapurina et *al.* [45]. Les conditions expérimentales sont choisies pour obtenir des nanotubes ayant les propriétés de conduction les plus élevées mais aussi une architecture bien définie. Ainsi, la polymérisation est réalisée à froid en présence de chlorure de fer (III) hexahydraté (FeCl₃·H₂O) et de méthylorange (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S). Ces deux composés vont former un complexe qui a un rôle de structurant (une dimension) lors de la croissance des chaînes de polymère en nanotubes [45-46]. Les rapports molaires $\frac{FeCl_3 \cdot 6H_2O}{Pyrrole}$ et $\frac{Méthylorange}{Pyrrole}$ sont fixés respectivement à 1 et 0,05. À partir de ces paramètres expérimentaux, l'équipe de Sapurina et *al.* [45], met en évidence l'obtention de nanotubes très fins et particulièrement conducteurs (42 S/cm).

La polymérisation du pyrrole est réalisée selon le protocole suivant :

- Dans un ballon de 500 mL, 3,379 g de FeCl₃·H₂O (0,05 M) est dissout dans 125 mL d'eau distillée durant 30 minutes à froid.
- Dans un ballon de 250 mL, 0,8647 mL de pyrrole (C₄H₅N, 0,05 M) est ajouté à 25 mL d'eau distillée. Le mélange est agité durant 5 minutes à faible température (5 °C).
- 0,2046 g de méthylorange (0,0025 M) et 100 mL d'eau distillée sont ajoutés à cette solution de pyrrole. Après 30 secondes d'ultrasons pour dissoudre le méthylorange, le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes à froid.
- Lorsque les deux solutions sont prêtes, la solution de chlorure de fer (III) est introduite dans le ballon contenant la solution de monomère/méthylorange.
- Le milieu réactionnel est agité pendant une heure avant d'être mise au repos pour 24 heures, toujours à 5 °C. Au bout de quelques minutes, la solution prend une coloration noire.

- La solution est filtrée sur Büchner et lavée avec une solution de 50 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) puis à l'éthanol.
- Le solide de couleur noire est séché à 80 °C sous vide durant une nuit.

II.2. Caractérisations des additifs polymère : commercial et synthétisé

L'identification des compositions chimiques des deux polymères polypyrrole a été effectuée par des analyses IRTF en **Figure 8**.

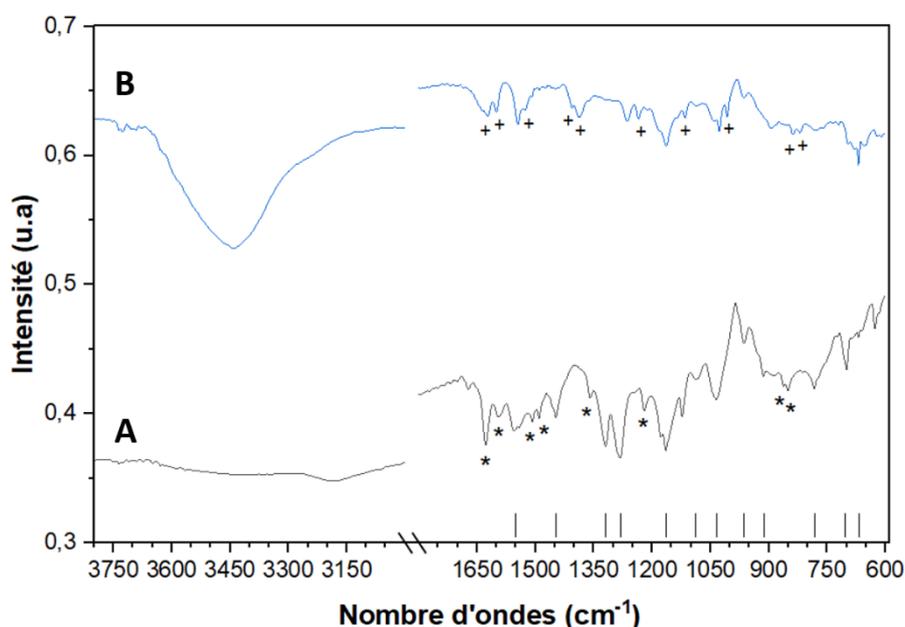


Figure 8 : Spectres IRTF du PPy commercial (A) et synthétisé (B). Les bandes d'absorptions correspondant au PPy sont identifiées par les traits verticaux. Les annotations « + » sur le spectre A et « * » sur le spectre B se rapportent au méthylorange et à des liaisons supplémentaires du produit commercial, respectivement.

Les spectres d'absorption montrent de nombreuses bandes d'absorption communes entre les deux composés. D'après la littérature [47-48], le polypyrrole est bien identifié dans les deux composés avec les bandes d'absorptions caractéristiques de ce polymère conducteur : 1540 cm⁻¹ (vibration d'élongation C-C, cycle pyrrole), 1450 cm⁻¹ (vibration d'élongation C-N, cycle pyrrole), 1319 cm⁻¹ (vibration de déformation C-H/C-N), 1280 cm⁻¹ (vibration de déformation C-H/C-N), 1170 cm⁻¹ (vibration d'élongation C-H/C-N, cycle pyrrole), 1085 cm⁻¹ (vibration de déformation N-H⁺) et 1035 cm⁻¹ (vibration de déformation C-H/N-H). Si ces bandes d'absorption reflètent pour la plupart la forme protonée du polymère, celle se trouvant à 1170 cm⁻¹ est attribuée à la forme déprotonée. Concernant celle à 1540 cm⁻¹, elle est décalée dans de plus grands nombres d'ondes (1554 cm⁻¹) pour le composé commercial, correspondant à la forme déprotonée du PPy. Les bandes d'absorption se

situant à de plus faibles nombres d'ondes (inférieur à 1000 cm^{-1}) caractérisent les liaisons C-H et C-C des cycles aromatiques du polymère.

Le polymère commercial présente des bandes d'absorption supplémentaires entre 1590 et 850 cm^{-1} faisant référence à des vibrations de déformation du cycle benzénique (**Figure 8 A**, annotations « * »). La présence de la liaison C-O est observée à 1176 cm^{-1} tout comme le groupement hydroxyle (-OH) vers 3175 cm^{-1} [49]. Ces différentes liaisons semblent indiquer la présence d'un second composé dans le produit commercial. Le produit synthétisé montre également d'autres bandes d'absorption attribuées au méthylorange, qui malgré les différents lavages acides et à l'éthanol, reste présent dans l'échantillon (**Figure 8 B**, annotations « + ») [45].

La conductivité électrique a ensuite été mesurée pour les deux PPy :

- Pour le produit commercial, la conductivité électrique est déterminée à $1,26\text{ S/cm}$, soit une valeur plus faible que la donnée fournisseur fixée entre 10 et 50 S/cm . Cette différence peut s'expliquer par un vieillissement du polymère au cours du temps (déprotonation partielle et oxydation possible [50-51]). Le polymère a été testé très régulièrement au cours de l'étude afin de suivre l'évolution de sa conductivité électrique en fonction du temps. La valeur de conductivité électrique est restée stable à $\pm 10\%$ de la valeur initiale.
- La conductivité électrique du produit synthétisé atteint une valeur de $0,85\text{ S/cm}$. Cette valeur est inférieure à celle de l'équipe de Sapurina et *al.* [45] malgré des conditions expérimentales similaires ($\sigma = 42\text{ S/cm}$). La caractérisation de la conductivité électrique s'effectue sur des comprimés de taille différente que celle utilisée dans le cadre des travaux de thèse (diamètre x hauteur : soit $13\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ pour [45] et $4\text{ mm} \times 1$ à 2 mm pour les présents travaux) mais également d'après une méthode de mesure 4 pointes. La variation de ces deux paramètres expérimentaux peut être responsable des différences entre les conductivités électriques de la littérature et celles mesurées pour l'étude. Néanmoins, la valeur de conductivité présentée ici est tout à fait acceptable et rejoint d'autres données de conductivité électrique se trouvant dans des ordres de grandeurs similaires [52] : $0,6 - 1,9\text{ S/cm}$ [53], $0,5 - 6,4\text{ S/cm}$ [54].

Les structures cristallographiques des composés ont été analysées par diffraction des rayons X (**Figure 9**). Les polymères, amorphes, ne sont pas visibles par cette technique d'analyse.

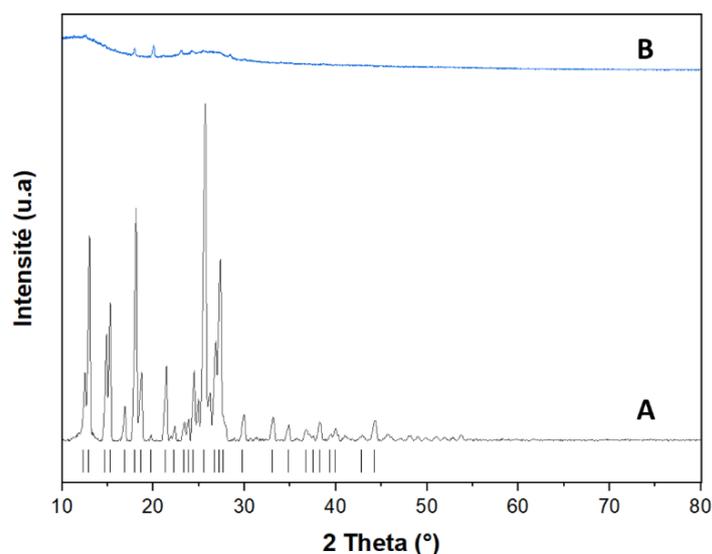


Figure 9 : Diffractogrammes RX du polymère commercial (A) et du polymère synthétisé (B). Une indexation à partir du PDF n° 047-2205 est proposée pour le diffractogramme A.

Le diffractogramme du polymère synthétisé (**Figure 9 B**) met en évidence le caractère amorphe du polymère [55]. Les très légers pics présents autour de 20 ° correspondent à l'arrangement régulier du polypyrrole qui montre une cristallinité à courte distance [56].

Concernant le produit commercial, de multiples pics de diffraction sont notés en **Figure 9 A**. L'indexation de ces pics de diffraction correspond au composé organique, 2,4-dihydroxybenzophénone (**Figure 10**), utilisé dans les domaines de la cosmétique et de la médecine [57]. Il a également montré des atouts pour l'amélioration de la conductivité électrique lors de la synthèse du polypyrrole, où il participe en tant qu'agent stabilisant [58]. Il n'est donc pas surprenant d'en trouver dans la poudre de polypyrrole commercial. Les bandes d'absorption présentes dans le spectre du polypyrrole commercial (**Figure 8**) n'appartenant pas au polymère correspondent bien à cet agent stabilisant (liaisons C-O et -OH).

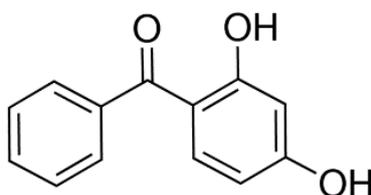


Figure 10 : Représentation du 2,4-dihydroxybenzophénone. Repris de [59].

Pour appréhender le comportement thermique des composés, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées.

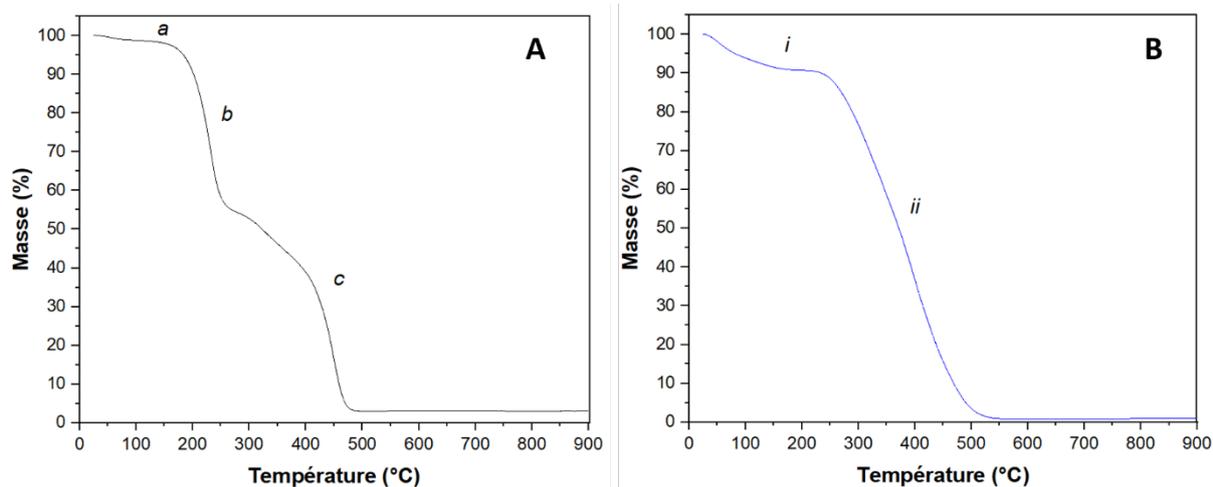


Figure 11 : Courbes thermogravimétriques du polypyrrole commercial (A) et synthétisé (B) sous air entre 25 et 900 °C.

D'après la **Figure 11**, les deux composés présentent des courbes thermogravimétriques différentes :

- Le produit commercial (**Figure 11 A**) présente trois pertes en masse ; la première entre 25 et 120 °C (*a*, 1,4 %), la deuxième entre 170 et 290 °C (*b*, 45,0 %) et la troisième entre 290 et 500 °C (*c*, 50,5 %).
- Le produit de synthèse (**Figure 11 B**) ne comporte que deux pertes en masse ; la première entre 25 et 200 °C (*i*, 9,28 %), et la seconde entre 200 et 600 °C (*ii*, 89,9 %).

Pour les deux composés, la première perte en masse (respectivement *a* et *i* pour le PPy commercial et synthétisé) correspond à l'élimination de l'eau et de solvant (éthanol) présents en surface de l'échantillon. Au-delà de 200 °C, le suivi thermogravimétrique diffère pour les deux polymères. L'équipe de Stejskal et *al.* [52] indique que la décomposition complète du polymère s'effectue vers 600 °C sous air. Le polypyrrole synthétisé montre une décomposition qui est en adéquation avec ces résultats précités. Contrairement à la littérature qui ne mentionne qu'une seule perte massique entre 200 et 600 °C (environ 87 %, lecture graphique du [52]), l'échantillon commercial présente deux pertes en masse sur la même gamme de température. La présence de l'agent stabilisant (2,4-dihydroxybenzophénone) dans le produit commercial aide à l'identification de ces deux pertes en masse. Selon la littérature [49], la dégradation du composé 2,4-dihydroxybenzophénone a lieu entre 170 et 290 °C, ce qui correspond à la première perte en masse enregistrée. La seconde perte peut alors être attribuée à la décomposition du PPy.

Des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées sur les deux composés PPy (**Figure 12**).

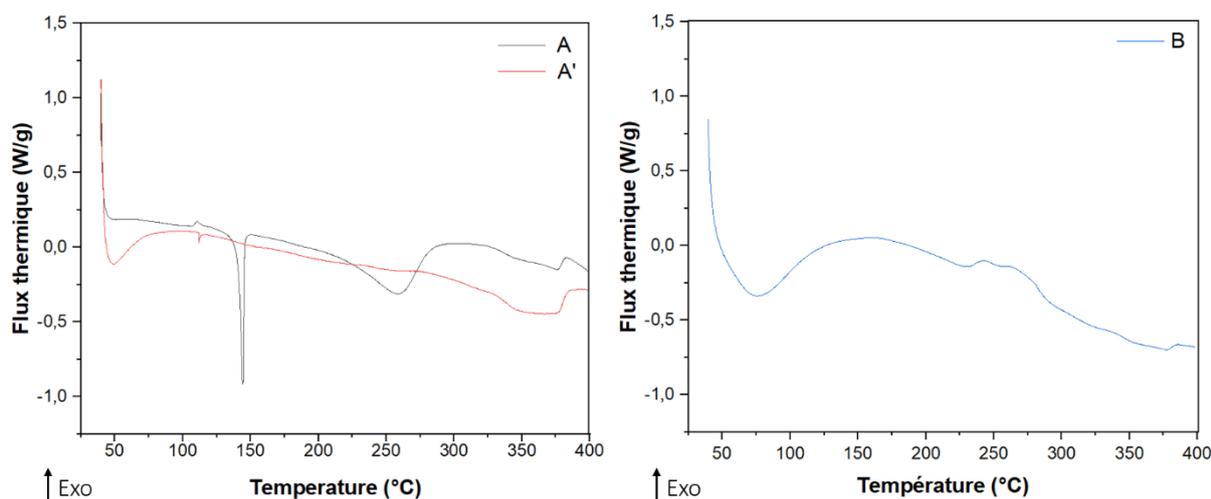


Figure 12 : Courbes d'analyses DSC du PPy commercial (A) et synthétisé (B). La courbe A' correspond au PPy commercial calciné à 350 °C pour éliminer l'agent stabilisant, la 2,4-dihydroxybenzophénone.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage du PPy commercial est réalisée sur le produit brut (**Figure 12 A**). Trois phénomènes endothermiques sont notés ; un pic très fin à 144 °C et deux pics plus larges entre 200 et 300 °C puis en fin de gamme de température (325 – 380 °C). Le premier pic correspond à la fusion de l'agent stabilisant (2,4-dihydroxybenzophénone) [49] puis, le second, à sa dégradation complète comme indiqué précédemment lors de l'analyse thermogravimétrique (**Figure 11 A**). Avant d'attribuer le dernier pic endothermique ($T > 300$ °C) à la décomposition du polymère, l'échantillon a été prétraité thermiquement à 350 °C sous air afin d'éliminer la 2,4-dihydroxybenzophénone. Une analyse en diffraction des rayons X a mis en évidence un produit de nature amorphe, confirmant ainsi l'élimination de l'espèce dopante cristallisée. Une seconde analyse DSC réalisée sur le produit obtenu (**Figure 12 A'**) montre que seul le pic endothermique au-delà de 300 °C est visible sur le tracé. Cela confirme que ce pic peut être attribué à la dégradation du polypyrrole qui se fait donc à plus hautes températures que la 2,4-dihydroxybenzophénone. Concernant le polypyrrole synthétisé sous forme de nanotubes (**Figure 12 B**), il se dégrade de manière semblable au PPy commercial avec également un large pic endothermique entre 270 et 390 °C.

En parallèle, les morphologies du polypyrrole commercial et synthétisé ont été caractérisées par MEB (**Figure 13**).

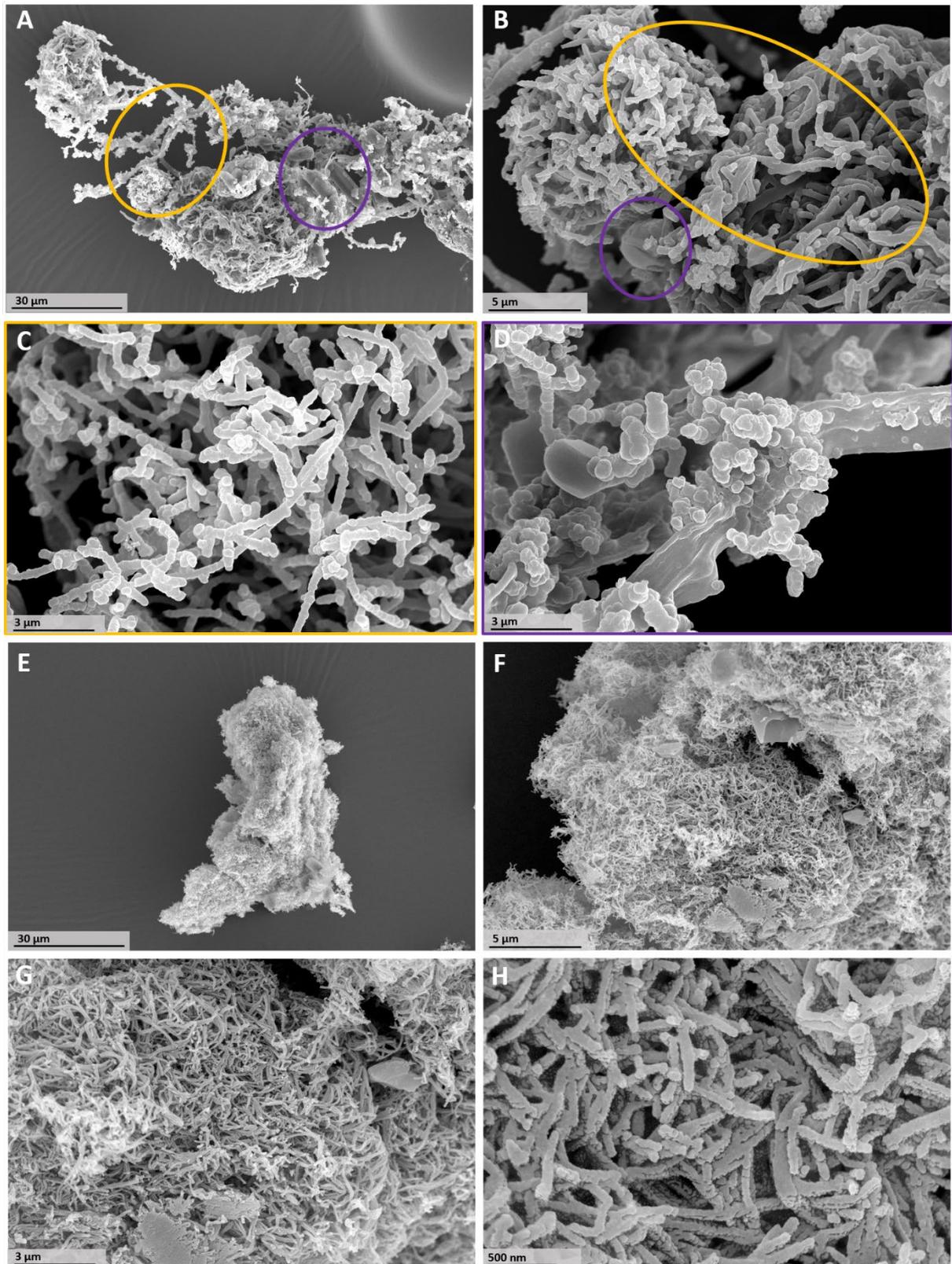


Figure 13 : Images MEB des PPY à différentes échelles. Les images A, B, C et D correspondent au PPY commercial et les images E, F, G et H à celui synthétisé au laboratoire. Les annotations permettent l'identification des différentes populations de particules au sein de l'échantillon commercial ; des parties fibreuses en **jaune** (agrandissement image C) et les formes octaédriques en **violet** (agrandissement image D).

Les images MEB du PPy commercial (**Figure 13 A B C D**) indiquent la présence de deux populations de particules se rapportant au polymère conducteur et à l'agent stabilisant évoqué précédemment. Ce dernier est identifié par les structures octaédriques de tailles micrométriques et facettées encadrées en **violet** sur la **Figure 13 (A B D)**. Le polymère est, quant à lui, sous une architecture fibreuse constituée de fils ($L > \mu\text{m}$, $d = 249 \pm 37 \text{ nm}$), eux-mêmes formés par la coalescence de nanoparticules sphériques (100 – 200 nm), visible en **jaune** sur la **Figure 13 (A B C)**.

Les images MEB **E F G** et **H** de la **Figure 13** montrent le polymère synthétisé au laboratoire. Comme démontré dans les travaux de Sapurina [45], une architecture fibreuse et bien définie est obtenue. Les nanotubes présentent des longueurs de plusieurs microns et un diamètre de $60 \pm 10 \text{ nm}$. Une certaine rugosité est visible sur la **Figure 13 H** [50,60] pouvant s'expliquer par la coalescence de particules de polymère. Les différents grossissements permettent de visualiser l'agglomération des nanotubes de polypyrrole. Une analyse en microscopie électronique en transmission (MET) a également été réalisée sur ce composé synthétisé au laboratoire afin de préciser les paramètres morphologiques (**Figure 14**).

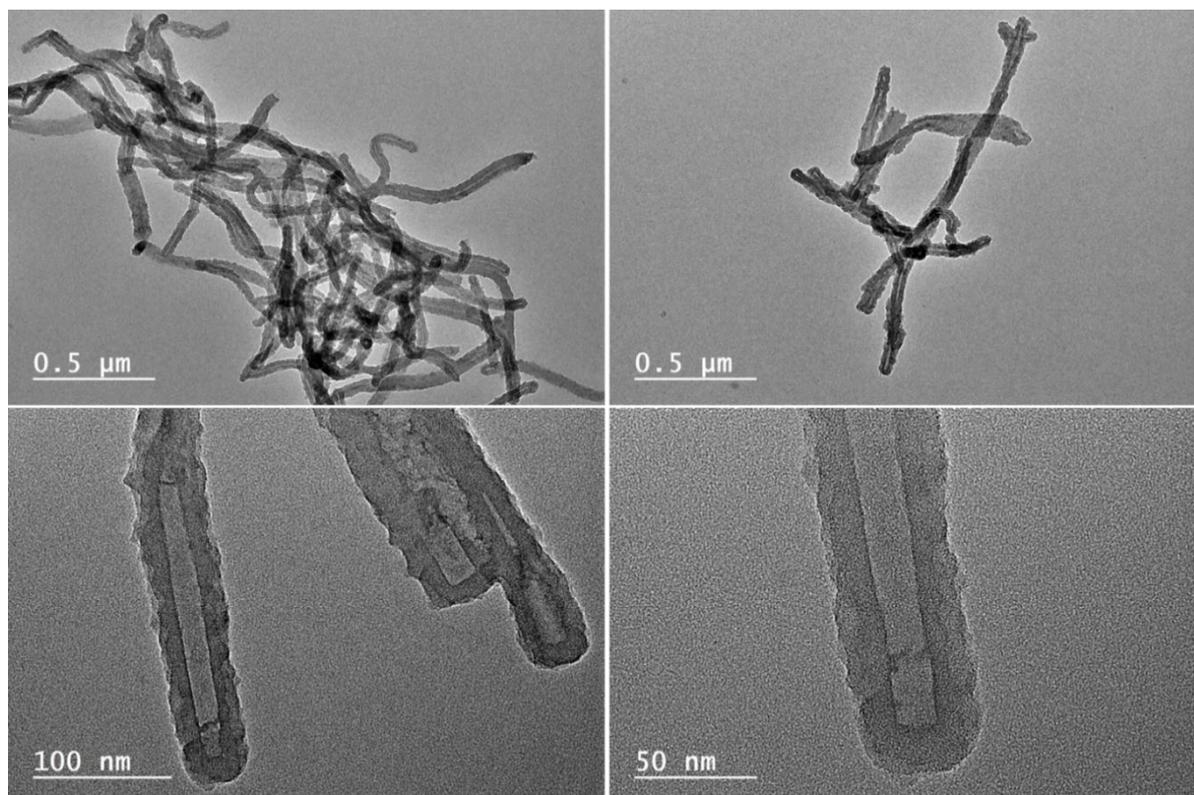


Figure 14 : Images MET du polypyrrole synthétisé.

Les nanotubes de PPy présentent ainsi une longueur de l'ordre de 1,5 μm , un diamètre externe de $56 \pm 11 \text{ nm}$ et un diamètre interne mesuré à $19 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Cette cavité cylindrique provient de la structuration par utilisation du méthylorange [60-61]. Ce composé permet de guider la croissance de la chaîne polymérique selon une direction, entraînant la formation de nanotubes. Ainsi, bien que les deux polymères présentent des morphologies fibreuses, les dimensions des particules unitaires (fibres)

sont relativement différentes. Les fibres constituant le polypyrrole commercial présentent des dimensions longueur/diamètre plus importantes que celles du polypyrrole synthétisé à partir de la littérature [45].

Les propriétés texturales des deux polymères ont été déterminées par physisorption d'azote (77 K). Les données confirment les observations microstructurales faites à partir des techniques de microscopie à savoir, une plus faible surface spécifique pour le PPy commercial (4 m²/g) comparé au PPy préparé au cours de ce travail (68 m²/g). À noter que cette valeur élevée de surface spécifique s'inscrit dans l'ordre de grandeur déjà recensé lors de l'élaboration de nanotubes de polypyrrole, à savoir entre 10 m²/g et 100 m²/g [52].

II.3. Formulations des nanothermites Al/SnO₂+PPy_X et Al/SnO₂/PPy_X

Les nanothermites ternaires Al/SnO₂+PPy (formulées à partir du polymère commercial) et Al/SnO₂/PPy (élaborées avec polymère synthétisé) sont préparées selon un rapport d'équivalence de 1,2 et à partir du dioxyde d'étain fourni par Alfa Aesar (AA). La teneur massique en polymère varie de 5 à 50 % pour les deux séries de nanothermites afin de proposer une large gamme de préparations énergétiques.

Le polymère pulvérulent est ajouté aux réactifs aluminium et dioxyde d'étain préalablement dispersés dans l'acétonitrile. La procédure expérimentale détaillée dans le Chapitre 3 est suivie. Toutefois, les vitesses de rotations sont augmentées, passant de 300 rpm à 400 rpm pour l'agitation magnétique et de 100 rpm à 130 rpm pour l'évaporation du solvant via l'évaporateur rotatif, afin d'améliorer la dispersion du polymère au sein de la nanothermite.

La conductivité électrique des différentes compositions énergétiques Al/SnO₂+PPy et Al/SnO₂/PPy a été déterminée par la méthode décrite dans le Chapitre 2. Les données ont été rapportées dans la **Figure 15**.

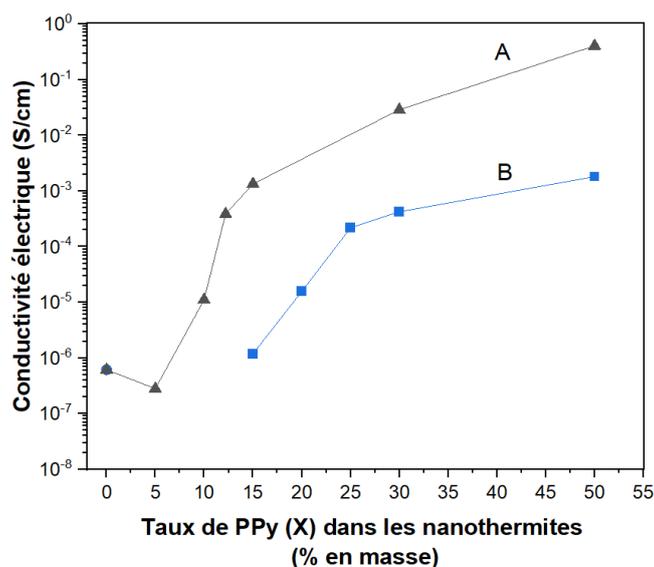


Figure 15 : Valeurs de conductivité électrique des compositions énergétiques Al/SnO₂+PPy_X (A) et Al/SnO₂/PPy_X (B) en fonction du taux de polymère ajouté (X, % en masse).

D'après la **Figure 15**, la conductivité électrique évolue en fonction de la teneur massique en PPy, quel que soit le type de polymère, commercial ou issu de synthèse. Des tendances similaires sont observées : pour plus de 5 % et 15 % en masse de PPy commercial et synthétisé, respectivement, la conductivité électrique augmente avec le taux massique de polymère dans le milieu. En revanche, pour de plus faibles concentrations massiques, les compositions présentent des propriétés isolantes comme la nanothermite binaire (X = 0, $\sigma = 6,16 \times 10^{-7}$ S/cm). Les teneurs massiques inférieures à 15 % pour une insertion de nanotubes de PPy synthétisés (Al/SnO₂/PPy_X) ne sont pas représentées sur la **Figure 15** en raison de valeurs de conductivité faibles, se situant aux limites de l'appareillage (10^{-9} S/cm).

L'ajout du polymère commercial, permet d'obtenir des valeurs de conductivités plus importantes que lors de l'ajout du PPy synthétisé (**Figure 15**). À titre d'exemple, la composition énergétique à 15 % en masse de polymère commercial affiche une conductivité supérieure ($\sigma = 1,34 \times 10^{-3}$ S/cm) à celle constituée de polymère synthétisé ($\sigma = 1,19 \times 10^{-6}$ S/cm).

L'évolution de la conductivité des compositions à base de polymère commercial (Al/SnO₂+PPy_X) révèle un saut vers 5 - 15 % en teneur massique de PPy dans la nanothermite ; passant de 10^{-7} à 10^{-3} S/cm pour, respectivement, 5 % et 15 % en masse d'additif conducteur. Dans ce cas, la formation d'une phase conductrice continue semble se réaliser, aussi nommé seuil de percolation, expliquant ce saut de conductivité. Au-delà de 15 % en masse, la conductivité électrique continue de s'élever pour se rapprocher de la conductivité du polymère commercial, mais de manière moins significative que lors du saut discuté précédemment ; pour des taux à 30 et 50 % en masse de polymère, les conductivités électriques sont assez proches, respectivement, de $2,89 \times 10^{-2}$ S/cm et $4,05 \times 10^{-1}$ S/cm.

Par analogie, un saut de conductivité pour les compositions Al/SnO₂/PPy_X est identifié pour des taux massiques de PPy entre 20 et 25 % ; la conductivité progresse de 10⁻⁶ à 10⁻⁴ S/cm pour, respectivement, 15 % et 25 % en masse de PPy synthétisé. Le seuil de percolation est atteint pour des teneurs en polymère plus importantes que précédemment. Il est possible que les nanotubes de faibles dimensions soient plus fortement agglomérés comme le suggèrent les images de microscopies (**Figure 13**, **Figure 14**) et de ce fait plus difficilement dispersables lors de la préparation de la nanothermite. Dans ce cas, la création d'une phase conductrice continue dans le milieu énergétique est plus difficile. C'est pourquoi, le seuil de percolation est obtenu pour des plus fortes teneurs en masse de polypyrrole synthétisé que pour le polypyrrole commercial.

De manière générale, l'ajout de polymère conducteur améliore substantiellement la conductivité intrinsèque du mélange thermité, bien que les teneurs massiques de polymère doivent être non négligeables pour observer une élévation de la valeur de conductivité électrique.

II.4. Sensibilités des nanothermites Al/SnO₂+PPy_X et Al/SnO₂/PPy_X

Les nanothermites ternaires Al/SnO₂+PPy_X et Al/SnO₂/PPy_X sont étudiées selon leurs sensibilités mécaniques et électrostatiques. Toutes les valeurs de sensibilités des nanothermites ternaires Al/SnO₂+PPy_X et Al/SnO₂/PPy_X sont rassemblées dans le **Tableau 4** et le **Tableau 5**, respectivement, accompagnées des données pour la nanothermite de référence (Al/SnO₂ AA, X = 0).

Tableau 4 : Effet de la teneur massique du polypyrrole commercial (X) sur les sensibilités mécaniques et électrostatiques des nanothermites Al/SnO₂+PPy_X. À titre de comparaison, les sensibilités de la composition de référence Al/SnO₂ sont données (teneur massique X = 0). Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des normes et/ou références de tests de sensibilités.

Teneur massique PPy (X) dans Al/SnO ₂ +PPy_X	0	5	10	12,2	15	30	50
DES (mJ)	< 0,14	2,89	20,36	56,56	246,40	268,65	637,67
Friction (N)	> 360	> 360	> 360	> 360	> 360	> 360	> 360
Impact (J)	> 100	85	45	80	40	80	> 100

Tableau 5 : Effet de la teneur massique des nanotubes de polypyrrole synthétisés (X) sur les sensibilités mécaniques et électrostatiques des nanothermites Al/SnO₂/PPy_X. À titre de comparaison, les sensibilités de la composition de référence Al/SnO₂ sont données (teneur massique X = 0). Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des normes et/ou références de tests de sensibilités.

Teneur massique PPy (X) dans Al/SnO ₂ /PPy_X	0	5	10	15	20	25	30	50
DES (mJ)	< 0,14	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	10,82	61,75	365,72
Friction (N)	> 360	> 360	> 360	> 360	> 360	> 360	> 360	> 360
Impact (J)	> 100	35	70	85	90	95	> 100	95

La nanothermite binaire, sans présence d'additif (X = 0), montre une insensibilité aux sollicitations mécaniques, que ce soit à l'impact ou à la friction (**Tableau 4** et **Tableau 5**). Les valeurs de sensibilités ne peuvent être déterminées précisément car elles sont supérieures aux limites des appareils de mesures. Concernant le test à la décharge électrostatique, la nanothermite Al/SnO₂ (AA) montre une très forte sensibilité avec une valeur seuil inférieure à 0,14 mJ soit très en dessous de la capacité de chargement du corps humain évaluée entre 7 et 20 mJ (Chapitre 1, [14-17]). Cette très faible valeur a également été relevée précédemment pour la thermitte binaire Al/SnO₂ (SA) (< 0,21 mJ). Les deux systèmes thermites présentent des valeurs de conductivités électriques faibles ($\sigma = 2,22 \times 10^{-5}$ S/cm pour Al/SnO₂ (SA) et $\sigma = 6,16 \times 10^{-7}$ S/cm pour Al/SnO₂ (AA)). Ces compositions énergétiques sont considérées comme des isolants électriques et ne peuvent pas évacuer les charges lors du test à l'étincelle ce qui conduit à une forte sensibilité à cette sollicitation (Chapitre 3).

Concernant les valeurs de sensibilité des compositions ternaires, l'ajout de polypyrrole influence ces valeurs que ce soit lors d'une sollicitation électrostatique ou mécanique. Déjà évoqué lors de l'ajout de l'additif polyaniline, il est possible d'augmenter la formation de points chauds dans le milieu énergétique par l'insertion de polymère aux diverses propriétés mécaniques et thermiques. L'énergie d'activation de la réaction d'aluminothermie peut donc varier, expliquant une possible sensibilisation.

Sensibilité à la décharge électrostatique

Dès l'introduction de PPy commercial dans la nanothermite Al/SnO₂ (5 % en masse), un relèvement du seuil à la décharge électrostatique est noté passant de < 0,14 mJ à 2,89 mJ (**Tableau 4**). Cette tendance à la désensibilisation se confirme avec l'augmentation progressive du taux de polymère conducteur, jusqu'à atteindre une valeur seuil de 637,67 mJ pour un taux de polypyrrole de 50 % en masse. De plus,

il est important de noter, que pour l'ajout de 10 % en masse de PPy, la composition énergétique ne présente théoriquement plus de risque pour l'utilisateur (manipulation/transport) avec une valeur de 20,36 mJ. En étudiant ce relèvement du seuil à la DES, la courbe suit de manière similaire l'évolution de la conductivité électrique dans le milieu énergétique (**Figure 16 A**) : au-delà de 12-15 % en masse de PPy, la conductivité électrique n'évolue plus aussi fortement que pour des plus faibles taux et il en est de même pour la sensibilité à la DES, où après 15 % en masse, les valeurs de sensibilité sont importantes et augmentent moins rapidement.

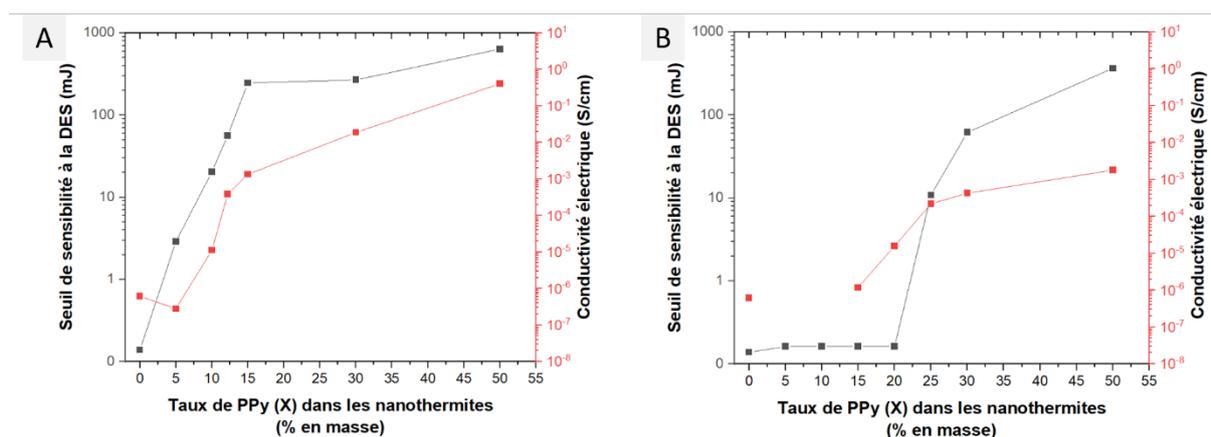


Figure 16 : Seuil de sensibilité à la décharge électrostatique et de la conductivité électrique en fonction du taux de polymère ajouté (X, % en masse) pour les deux systèmes étudiés : (A) Al/SnO₂+PPy_X et (B) Al/SnO₂/PPy_X.

Ces résultats confirment l'existence d'une corrélation entre la conductivité électrique du matériau énergétique et sa sensibilité vis-à-vis de l'énergie électrostatique. Plus un mélange est conducteur, moins il est sensible à l'étincelle. Cette propriété de l'échantillon permet d'éviter l'accumulation de charges à la surface des réactifs (aluminium-dioxyde d'étain) et, de ce fait, réduire le risque de départ accidentel en combustion (Chapitre 3). L'analyse des tracés (**Figure 16 A**) permet également de distinguer un saut important et rapide de la conductivité et du seuil DES en fonction du taux de polypyrrole. Ce changement marque le seuil de percolation de la phase conductrice dans le milieu énergétique ; c'est-à-dire le taux minimal pour lequel le polypyrrole parvient à créer une phase conductrice continue dans le volume de matière considérée. Dès lors, la dissipation des charges électrostatiques, générées par l'étincelle, se fait aisément et l'allumage de la composition énergétique évitée ou retardée (nécessite de plus fortes énergies d'activation). Ce seuil de percolation peut être estimé autour de 10 – 15 % massique. Enfin, au-delà de ce seuil de percolation, pour des taux supérieurs ou égaux à 15 % en masse de PPy, les formulations énergétiques peuvent être considérées comme totalement désensibilisées suivant ce test.

L'ajout pulvérulent de nanotubes de polypyrrole synthétisés au sein des compositions Al/SnO₂/PPy_X relève également le seuil de sensibilité à l'étincelle, mais uniquement pour des taux d'additif non négligeables, autrement dit il faut introduire plus de 20 % en masse de PPy pour observer une élévation

du seuil (**Tableau 5**), passant alors de $< 0,14$ mJ à 10,82 mJ pour 25 %. Ce seuil de sensibilité croît ensuite en fonction de la teneur massique en polypyrrole dans les compositions et atteint une valeur seuil de 365,72 mJ pour 50 % de PPy synthétisé. Selon ces résultats de sensibilité (**Tableau 5**), il est nécessaire d'introduire 30 % en masse de nanotubes de PPy, pour que la composition soit considérée comme sans risque avec une valeur seuil supérieure à la capacité de décharge du corps ($61,75$ mJ $>$ 7-20 mJ [14-17]). À noter que pour une faible addition de nanotubes de polypyrrole, inférieure à 20 % en masse, aucune fluctuation de la sensibilité n'est observée.

De même que précédemment pour l'ajout de polypyrrole commercial, un lien entre l'évolution de la conductivité électrique des nanothermites et celle du seuil de sensibilité à la DES en fonction de la teneur massique (**Figure 16 B**). Un saut de conductivité électrique est remarqué pour des taux massiques de PPy synthétisé autour de 20 - 25 % avant d'évoluer moins rapidement. De la même façon, une forte élévation de la valeur seuil à la DES est notée à partir de 25 % en masse de PPy. Il existe donc bien une relation entre conductivité électrique et seuil de sensibilité à la DES. Si la composition conduit les charges, elle sera moins sensible à cette sollicitation. Les tracés de ces grandeurs en fonction de la teneur massique montrent qu'un saut important a lieu entre 20 et 25 % en masse de polymère autant pour la conductivité électrique que pour la sensibilité à la DES. C'est à ce taux que le seuil de percolation (déjà observé pour l'ajout de polypyrrole commercial) est atteint et qu'il est possible d'affirmer la présence d'une phase conductrice continue dans le volume de composition énergétique. C'est pourquoi à partir de fortes concentrations massiques de nanotubes de PPy dans la composition (quand le seuil de percolation est atteint), il est possible d'établir un chemin de conduction pour les charges électrostatiques évitant, de ce fait, l'accumulation de charges à l'origine de l'allumage de la composition énergétique. Les compositions au-delà de 25 % en masse de polymère ne présentent plus de risques à l'allumage accidentel et peuvent être considérées comme désensibilisées à l'étincelle.

Pour les deux systèmes énergétiques étudiés, contenant le polypyrrole commercial ou synthétisé, il est nécessaire d'ajouter respectivement 12,2 % et 30 % en masse pour observer un relèvement de seuil à la DES. Des images MEB (**Figure 17**) de ces compositions permettent d'appréhender la distribution du polymère dans le milieu énergétique. Les deux systèmes montrent que le PPy commercial (**Figure 17 A B**) et celui synthétisé (**Figure 17 C D**) sont assez bien dispersés avec l'aluminium et l'oxyde d'étain. Un réseau conducteur de polypyrrole semble se mettre en place, en cohérence avec le relèvement à la DES observé précédemment.

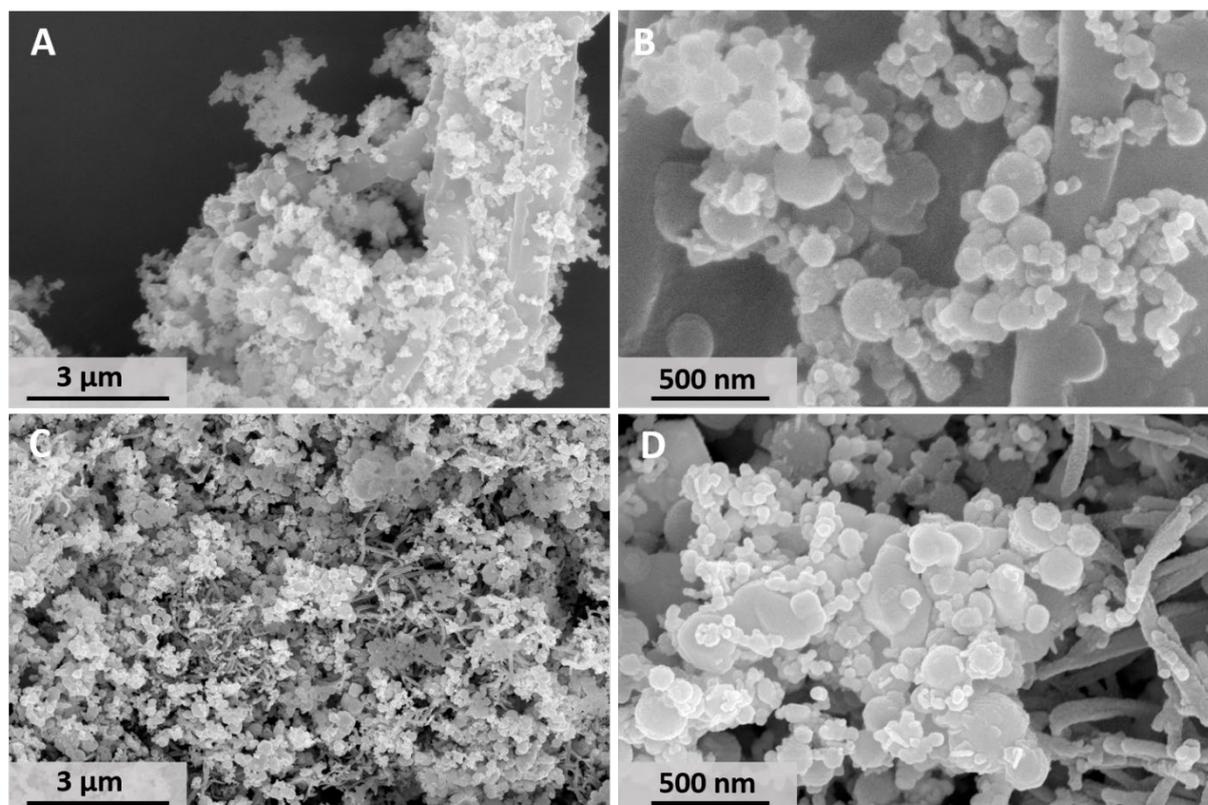


Figure 17 : Images MEB des deux systèmes nanothermites : A et B pour $Al/SnO_2+PPy_{12,2}$, C et D pour $Al/SnO_2/PPy_{30,0}$.

En considérant les nanotubes de polypyrrole comme des structures majoritairement constituées de carbone, un parallèle avec les nanotubes de carbone peut être effectué. D'après la littérature, ces composés sont très difficilement dispersables dans des solvants organiques sans modification de leur état de surface [62-63]. A titre d'exemple, le polyvinylpyrrolidone (PVP), le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou encore le polyéthylène glycol (PEG) sont très souvent greffés à la surface de ces nanotubes de carbone pour éviter la création d'amas de particules [62]. La présence de ces agents permet de faciliter la dispersion des composés carbonés dès leur introduction dans le milieu réactionnel. Dans le cas présent des nanotubes de PPy, aucun agent de dispersion n'a été ajouté. Il est donc nécessaire d'introduire de larges quantités de polymère pour qu'il soit bien dispersé dans l'ensemble de l'échantillon. Cette dispersion peut être interprétée par l'obtention d'une phase conductrice continue en tout point du matériau, le seuil de percolation.

Comme évoqué plus haut, ce seuil de percolation diffère selon le système énergétique ; il est atteint pour 10 – 15 % en masse de polymère commercial (Al/SnO_2+PPy) alors qu'il faut introduire au moins 20 – 25 % en masse de polymère synthétisé ($Al/SnO_2/PPy$). Le seuil de percolation dépend de l'état de dispersion de la phase minoritaire, ici le polymère. En caractérisant de manière précise cet état de dispersion, il est possible d'obtenir des informations sur le caractère géométrique et la connectivité de l'amas percolant. Ainsi, la dimensionnalité de l'amas permet de définir le type de réseau de la phase

minoritaire (2 dimensions – 3 dimensions, inhomogène). Cette grandeur peut être déterminée à partir de la formule suivante [64-65] :

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t$$

Avec σ : la conductivité de l'échantillon, σ_0 : la conductivité de la phase minoritaire, p : la quantité de phase minoritaire, p_c : le seuil de percolation, t : l'exposant associé à la dimensionnalité de l'amas. Si la valeur de t est comprise entre 1 et 1,3, le réseau de la phase minoritaire sera considéré comme un réseau à deux dimensions 2D (réseau carré) et pour une valeur comprise entre 1,5 et 2 il s'agira d'un réseau à trois dimensions 3D (réseau cubique) [65-66].

Les conductivités électriques des nanothermites enrichies en polypyrrole commerciale et synthétisé sont tracées en fonction de la concentration volumique en polymère dans le milieu (phase minoritaire = polypyrrole) (**Figure 18**).

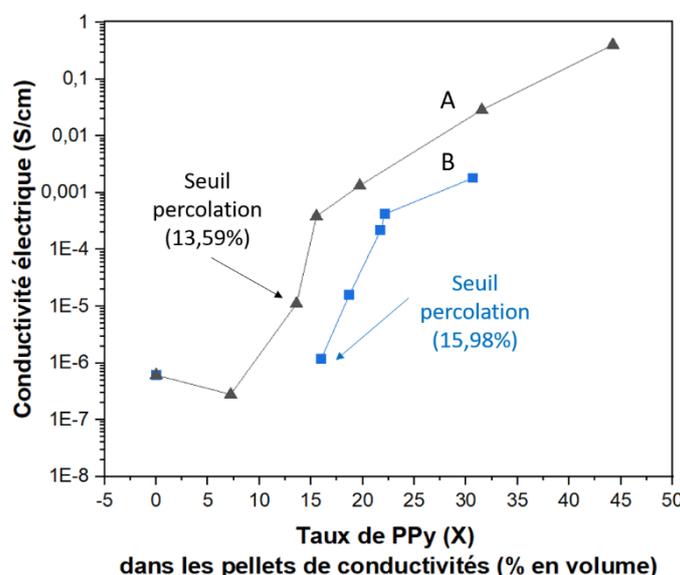


Figure 18 : Valeurs de conductivité électrique des compositions énergétiques Al/SnO₂+PPy_X (A) et Al/SnO₂/PPy_X (B) en fonction du taux de polymère ajouté (X, % en volume).

D'après la **Figure 18**, lors de l'ajout de polypyrrole commerciale le seuil de percolation est déterminé à 13,6 % en volume avec une conductivité électrique de $1,11 \times 10^{-5}$ S/cm. Concernant l'insertion de polypyrrole synthétisé, le seuil de percolation se situe à une valeur plus élevée de 16 % en volume ($\sigma = 1,19 \times 10^{-6}$ S/cm). Comme évoqué précédemment le seuil de percolation est différent selon le type de polymère ajouté, avec un seuil atteint plus rapidement lors de l'addition du composé commercial. Les valeurs des exposants associés à la dimensionnalité de l'amas (t) pour les deux types d'ajouts, peuvent être déduites des régressions linéaires du graphique $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(p-p_c)$ représenté en **Figure 19**.

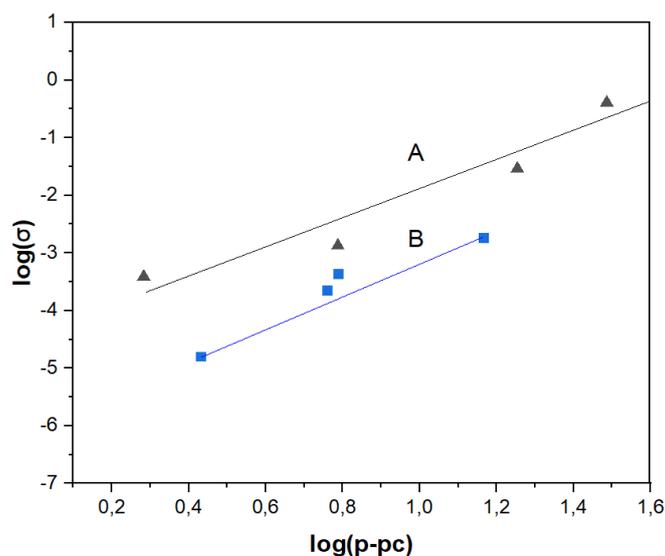


Figure 19 : Régressions linéaires du graphique $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(p-p_c)$ pour les séries Al/SnO_2+PPy_X (A) et $Al/SnO_2/PPy_X$ (B).

Les exposants associés à la dimensionnalité de l'amas avec un ajout de PPy commercial et synthétisé sont respectivement égaux à 2,45 et 2,79. Ces valeurs sont plus bien élevées que celles évoquées pour des réseaux à deux ou trois dimensions [65-66]. Bessaguet et *al.* [65] expliquent que pour des valeurs de t importantes (> 2) la dispersion de phase minoritaire paraît être très inhomogène. Des agrégats se forment limitant la conduction dans tout le milieu, ce qui augmente la valeur de t . Ceci est bien en adéquation avec les remarques formulées à partir de la microstructure des nanothermites où une bonne dispersion des composés polymères est effective pour de larges teneurs de polymère (**Figure 17**). En se plaçant à des teneurs plus faibles, le polymère n'est pas suffisamment dispersé en raison d'amas d'additifs. Il faut donc augmenter la quantité de polymère pour observer une conduction électrique intéressante. Une légère différence peut être notée entre les deux types d'ajouts de PPy, avec une valeur de t plus élevée pour l'ajout de PPy synthétisé. C'est également pour ce type de PPy que le seuil de percolation est plus élevé.

Cette différence peut s'expliquer tout d'abord par le lien existant entre le seuil de percolation et la géométrie des particules : pour un fort facteur de forme (rapport de la longueur sur la largeur), une diminution du seuil de percolation est notée [63]. Le polypyrrole commercial présentant un facteur de forme plus important, il est cohérent que le seuil de percolation soit atteint plus rapidement que pour le polypyrrole synthétisé. Il s'avère que le seuil de percolation est également influencé par l'orientation des particules. Dans le cas d'études d'éléments fibreux, une distribution isotrope est plus favorable à une conductivité électrique élevée [63]. Comme montré dans la **Figure 13**, les nanotubes de polypyrrole synthétisés sont très agglomérés, il est alors difficile de prévoir une quelconque distribution. Par une surface spécifique élevée ($68 \text{ m}^2/\text{g}$), de fortes interactions peuvent avoir lieu, rendant la distribution isotrope dans le milieu difficile. Le produit commercial montre des éléments

fibreuse « plus libres » les uns des autres ce qui peut être un atout pour l'organisation et sa dispersion au sein du mélange énergétique. Ainsi, l'obtention plus précoce du seuil de percolation lors de l'ajout de PPy commercial par rapport au PPy synthétisé est cohérente. Cette étude permet de mettre en valeur l'importance de la dispersion des additifs lors de la formulation de composés énergétiques ayant une sensibilité réduite à la DES.

Sensibilité à la friction

Alors que la nanothermite de référence, Al/SnO₂, montre une insensibilité à la friction (> 360 N), les nanothermites ternaires à base de polymère (Al/SnO₂+PPy – **Tableau 4** et Al/SnO₂/PPy – **Tableau 5**) montrent également des valeurs de sensibilités supérieures à 360 N, indiquant elles aussi une insensibilité à cette sollicitation [18-20]. Les limites techniques de l'appareil de mesure ne permettent pas, à l'heure actuelle, de déterminer avec précision les valeurs de sensibilités et de ce fait il n'est pas possible de mettre en évidence le réel apport du polymère ; l'ensemble des résultats étant supérieurs à la gamme de mesure de l'appareil.

Sensibilité à l'impact

Concernant l'impact, les résultats de sensibilités sont beaucoup plus dispersés (**Tableau 4** et **Tableau 5**). L'introduction de l'additif polypyrrole sensibilise la thermitte, sans pour autant présenter des valeurs en dessous de la norme de sécurité à l'impact (2 J [20]). Les valeurs de sensibilité les plus faibles sont de 35 et 40 J, respectivement pour Al/SnO₂/PPy₅ et Al/SnO₂+PPy₁₅, ce qui signifie que ces compositions peuvent être considérées comme modérément sensibles [18,23].

L'insertion de PPy commercial dans la nanothermite (**Tableau 4**) montre une sensibilisation à la sollicitation à l'impact. Pour rappel, dans ce système énergétique Al/SnO₂+PPy, le polymère est assez bien dispersé dans le milieu énergétique d'après les résultats de sensibilité à la DES qui augmente graduellement en fonction du taux de polymère. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse d'une bonne dissipation de la chaleur dans le milieu énergétique. Or, les résultats de sensibilité à l'impact montrent une sensibilisation progressive (notamment de 5 à 15 % en masse de PPy) avec l'augmentation du taux de polymère et atteint au maximum 40 J pour 15 % en masse. L'insertion du polymère dans la composition énergétique semble influencer la réaction d'aluminothermie sous l'effet d'un phénomène d'impact. Le **Tableau 6** regroupe les propriétés thermiques et mécaniques des espèces aluminium, dioxyde d'étain, alumine et polypyrrole, espèces constitutives des nanothermites étudiées.

Tableau 6 : Quelques propriétés thermiques et mécaniques des différents composants des nanothermites ternaires enrichies en polypyrrole.

	Al	Al ₂ O ₃	SnO ₂	Polypyrrole
Conductivité thermique (W/m.K)	237 [24]	27,3 [25-26]	30 [27]	0,02 - 0,12 [67]
Diffusivité thermique (cm²/s)	8,6 x 10 ⁻¹ – 9,4 x 10 ⁻¹ [29]	8,0 x 10 ⁻² [26]	-	5,7 x 10 ⁻³ – 8,4 x 10 ⁻³ [68]
Module de Young (GPa)	65-66 [32]	120 [33]	100 [34]	1 - 3,2 [69-70]

D'après le **Tableau 6**, le polypyrrole conduit peu la chaleur et la transmet difficilement comparé notamment aux autres constituants de la nanothermite. Sa présence peut modifier le mécanisme de diffusion ayant lieu habituellement [38]. En effet, le polymère par une faible conductivité thermique peut accumuler de la chaleur. Par l'élévation de la température, le polymère peut alors se décomposer aisément et générer des points chauds localement entraînant l'allumage de la composition énergétique. De plus, lors de la réalisation de ces tests de sensibilité, une fumée âcre et désagréable est notée, ainsi qu'une surpression lors de l'ouverture des réceptacles d'impact. La présence de cette fumée irritante pourrait provenir du composé organique, 2,4-dihydroxybenzophénone [59]. Par une décomposition précoce (**Figure 12**), avant le PPy, le composé 2,4-dihydroxybenzophénone peut aisément former des points chauds et ainsi contribuer à un allumage prématuré de la nanothermite. Il n'est plus nécessaire d'apporter une énergie élevée pour allumer la composition (abaissement du seuil de sensibilité). La présence de cet agent stabilisant dans la composition énergétique influence, au même titre que le PPy précisé auparavant, le test de sensibilité à l'impact des nanothermites ternaires avec des seuils de sensibilité plus bas que pour la thermitte binaire. À partir de 30 % en masse de polymère (soit un volume de 57 %) une remontée du seuil de sensibilité est notée. Les propriétés mécaniques du polymère, notamment par un effet « amortisseur » peuvent expliquer cette hausse du seuil de sensibilité. Le polymère, présent dans un large volume de l'échantillon énergétique, peut absorber l'énergie mécanique liée à l'impact. L'énergie résiduelle est alors insuffisante pour procéder à l'allumage du système énergétique. C'est pourquoi il faut apporter plus d'énergie pour activer la réaction d'aluminothermie, indiquant un relèvement du seuil à cette sollicitation.

Concernant l'ajout de polypyrrole synthétisé, les valeurs de sensibilités sont présentées dans le **Tableau 5**. D'un point de vue morphologique il semble que le PPy se disperse difficilement pour de faibles teneurs massiques comme suggéré lors de l'étude de la sensibilité à la DES. En effet, il faut introduire de larges quantités de polymère (> 20 % en masse) pour obtenir une phase conductrice continue dans l'échantillon et donc observer un relèvement de seuil. En dessous de cette valeur, il est

donc envisageable que l'échantillon énergétique présente des agrégats de PPy jouant le rôle d'isolants thermiques (**Tableau 6**) qui ne permettent pas la propagation de la chaleur dans le milieu. De nombreux points chauds se forment et conduisent à un allumage précoce de la nanothermite. C'est pourquoi une sensibilisation à l'impact est notée dès l'insertion de 5 % en masse de PPy (35 J). Au-delà de cette teneur massique, la valeur de seuil de sensibilité remonte progressivement (**Tableau 5**) pour atteindre la sensibilité initiale du mélange binaire Al/SnO₂ (> 100 J). Il semble que l'effet « amortisseur » du polymère, précédemment décrit lors de l'ajout de grandes quantités de PPy commercial, puisse également expliquer la remontée du seuil de sensibilité à l'impact avec une introduction de PPy synthétisé. À noter que les valeurs de sensibilités présentées ici sont de manière générale plus élevées (**Tableau 5**) que pour le système Al/SnO₂+PPy (**Tableau 4**). L'absence du composé 2,4-dihydroxybenzophénone, se dégradant à plus faibles températures que l'additif polymère et responsable de points chauds initiant précocement la réaction d'aluminothermie, peut expliquer ces valeurs de sensibilité plus hautes pour les compositions à base de polypyrrole synthétisé.

II.5. Réactivité des nanothermites Al/SnO₂+PPy_X et Al/SnO₂/PPy_X

Après avoir déterminé les sensibilités mécaniques et électrostatique des compositions, leurs propriétés réactives (capacité d'allumage, réaction de combustion...) sont analysées en modes non confiné et confiné.

Réactivité en milieu non confiné

Pour plus de clarté, les deux séries de nanothermites Al/SnO₂+PPy_X et Al/SnO₂/PPy_X sont analysés séparément avant d'être comparées entre elles.

La **Figure 20** montre des séquences d'images des réactions de combustion des différentes formulations énergétiques à base de polypyrrole commercial Al/SnO₂+PPy_X (X = 0, 5, 10, 12,2 et 15) obtenues par un allumage optique.



Figure 20 : Images de combustion par allumage optique des mélanges énergétiques : (a) Al/SnO_2 , (b) Al/SnO_2+PPy_5 , (c) Al/SnO_2+PPy_{10} , (d) $Al/SnO_2+PPy_{12,2}$ et (e) Al/SnO_2+PPy_{15} . L'intervalle de temps entre chaque image est de 1 ms.

La réaction de combustion de la thermite sans additif est très rapide et violente (**Figure 20 a**). La combustion révèle un flash lumineux important accompagné de particules incandescentes qui peuvent être visualisées sur le pourtour de la flamme de combustion (**Figure 20 a**).

L'incorporation de polypyrrole commercial dans la nanothermite impacte la réaction d'aluminothermie entre l'aluminium et le dioxyde d'étain par une augmentation de la durée de réaction de combustion (définies à partir des enregistrements complets) (**Figure 20 b c d e**). Cette durée passe de $4,6 \pm 0,1$ ms (46 images) pour la thermite binaire à $14,1 \pm 1$ ms (141 images), $27,9 \pm 1$ ms (279 images), et 28 ± 1 ms (280 images) pour 5, 10 et 12,2 % en masse de PPy respectivement. Pour des taux équivalents à 15 % en masse, la composition Al/SnO₂+PPy_15 (**Figure 20 e**) ne montre plus de réactivité. Dans ce cas, l'énergie délivrée par le dispositif de flash optique est probablement absorbée par le polymère, dont la capacité thermique massique est estimée à 800 J/K.kg [71]. Ainsi, il sera difficile d'activer la réaction de la nanothermite contenant d'importants taux en polymère soit plus de 15 % en masse ou 20 % en volumique.

Outre l'allongement de la durée de réaction, le comportement réactif est également influencé par la présence de polymère. En présence de polymère, les réactions de combustion peuvent être décrites par une succession de départs en combustion formant progressivement une gerbe de particules incandescentes qui grandit peu à peu de manière contrôlée (**Figure 20 b c d**). Le phénomène est notamment accompagné par des bruits de crépitements semblables à ceux entendus lors d'un feu d'artifice.

D'un point de vue réactionnel, le polymère semble jouer un rôle de barrière thermique à la propagation du front de réaction. Le polypyrrole est un isolant thermique, avec une conductivité thermique faible comprise entre 0,02 et 0,12 W/m.K [67]. Cette valeur est bien plus faible que les différents constituants de la thermite. En effet, l'aluminium, très bon conducteur thermique (237 W/m.K, **Tableau 6**), l'alumine (27,3 W/m.K, **Tableau 6**) et le dioxyde d'étain (30 W/m.K, **Tableau 6**) se situent dans des ordres de grandeurs plus élevés que le polypyrrole. Ainsi, la présence du polymère dans la composition énergétique peut représenter un frein en retardant la propagation de la combustion. Selon la distribution volumique du polymère dans le milieu énergétique, la combustion n'est pas aussi continue que pour une composition binaire, d'où un effet de crépitements marqué. Une analyse DSC réalisée sur la composition Al/SnO₂+PPy_10 met en évidence un pic exothermique d'aire plus faible que la thermite binaire (**Figure 21**) : pour Al/SnO₂+PPy_10 l'énergie libérée est de - 559 J/g alors que Al/SnO₂ présente une valeur de - 620 J/g (Al/SnO₂ AA, Chapitre 3).

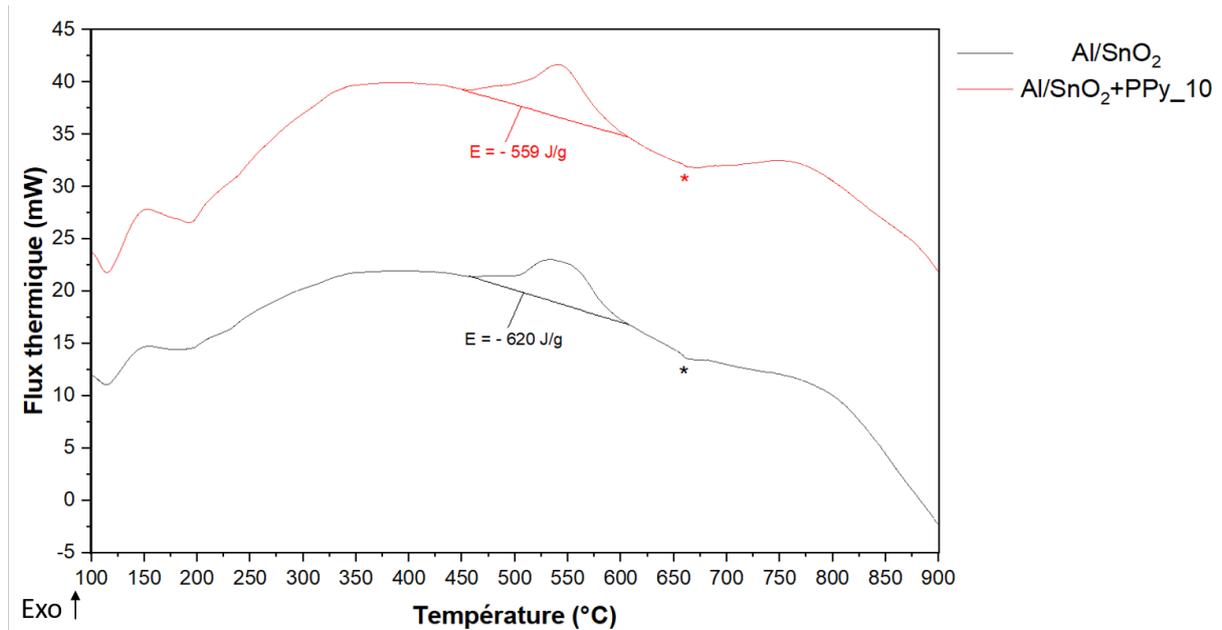


Figure 21 : Courbes d'analyses DSC (en creusets ouverts) pour les compositions énergétiques binaire et enrichie en PPy commercial à hauteur de 10 % en masse. L'annotation « * » permet de caractériser l'endotherme lié à la fusion de l'aluminium.

Concernant l'ajout de nanotubes de PPy synthétisés, la **Figure 22** montre les séquences d'images des réactions de combustion des différentes compositions énergétiques Al/SnO₂/PPy_X (X = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 50). Dans un souci de précision, la séquence d'images de combustion de la thermitte binaire est à nouveau présentée sur la **Figure 22 a**, comme précédemment pour le système comportant le PPy commercial (**Figure 20 a**).

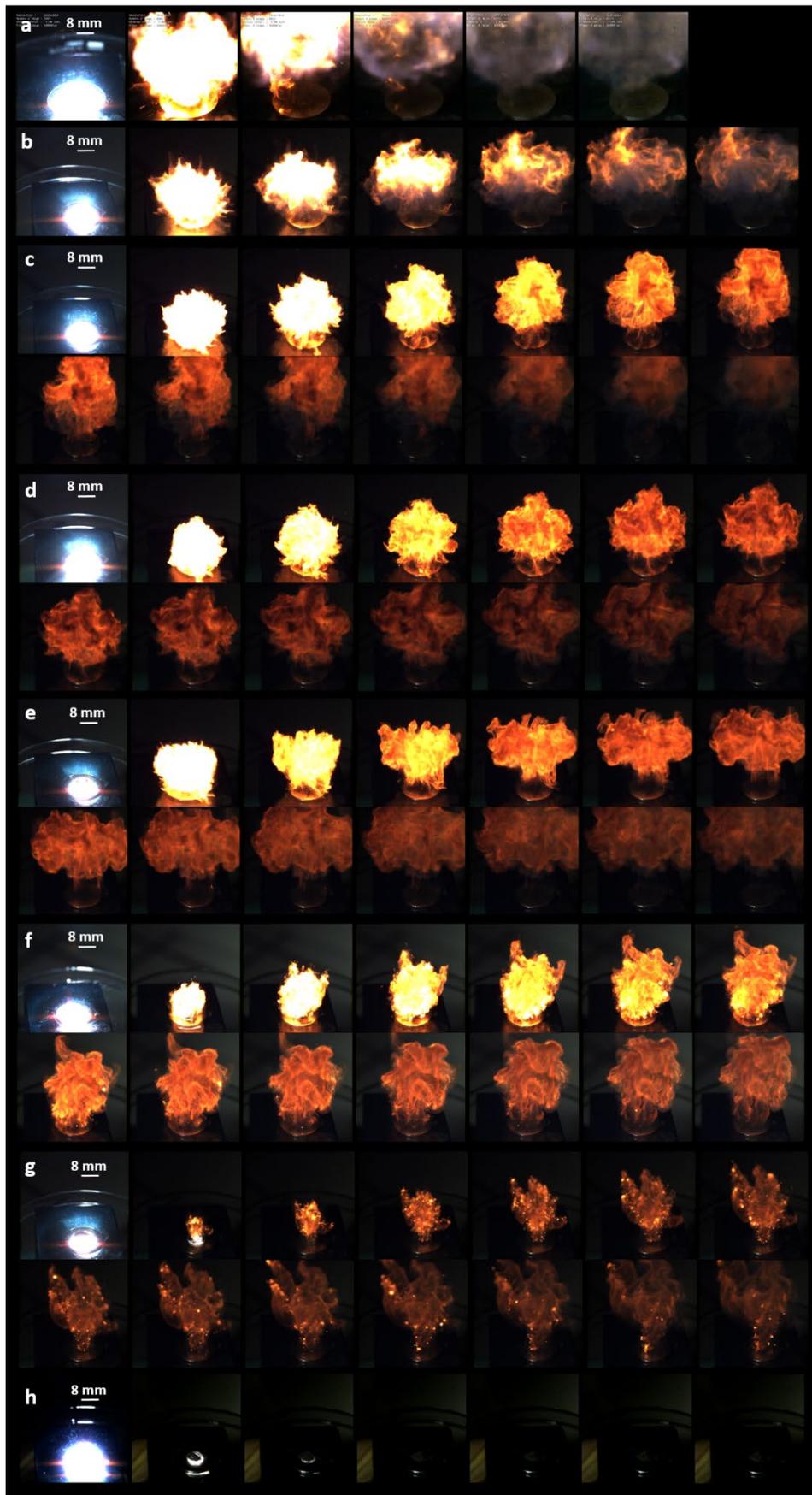


Figure 22 : Images de combustion par allumage optique des mélanges énergétiques : (a) Al/SnO₂, (b) Al/SnO₂/PPy₅, (c) Al/SnO₂/PPy₁₀, (d) Al/SnO₂/PPy₁₅, (e) Al/SnO₂/PPy₂₀, (f) Al/SnO₂/PPy₂₅, (g) Al/SnO₂/PPy₃₀, (h) Al/SnO₂/PPy₅₀. L'intervalle de temps entre chaque image est de 1 ms.

De même que pour l'ajout de PPy commercial, l'introduction progressive de nanotubes de PPy synthétisés dans le milieu énergétique s'accompagne d'un allongement du phénomène de combustion et d'un comportement réactif différent (**Figure 22 b c d e f g h**).

Pour un faible taux de polymère dans le mélange énergétique Al/SnO₂ (5 % en masse de PPy, **Figure 22 b**), la réaction montre une très forte similitude avec la réaction associée à un mélange binaire de référence Al/SnO₂. Une réaction vive, associée à un panache de fumées, est observée. Néanmoins, la dissipation des gaz de combustion s'effectue un peu plus lentement pour la composition enrichie en polypyrrole. La durée de réaction augmente passant de $4,6 \pm 0,1$ ms pour la composition Al/SnO₂ à $10 \pm 0,1$ ms pour Al/SnO₂/PPy_5.

Dès l'ajout de 10 % en masse de PPy et jusqu'à 20 %, les combustions des nanothermites ternaires affichent des couleurs différentes dans les tons jaunes-orangés-rouges (**Figure 22 c d e**). De telles couleurs ne sont pas remarquées pour la réaction de la nanothermite Al/SnO₂ (**Figure 22 a**), qui montre plutôt des teintes violettes sur la fin de combustion. La présence de polymère semble influencer la réaction en modifiant les propriétés physico-chimiques, et notamment la température de flamme. Les teintes jaunes évoquent des températures plus faibles que les tons violets indiquant des températures élevées [39-40]. En outre, les durées de combustion sont de plus en plus longues avec l'augmentation du taux massique de polymère : $14 \pm 0,1$ ms pour 10 % (140 images), $15,6 \pm 0,1$ ms pour 15 % (156 images), $18 \pm 0,1$ ms pour 20 % (180 images).

Avec l'insertion de 25 et 30 % en masse de nanotubes de polypyrrole synthétisé, la réactivité est encore plus impactée par la présence de l'additif. Différents départs en combustion peuvent être observés lors de la combustion (**Figure 22 f g**). Ce même phénomène a déjà été remarqué lors de l'introduction de PPy commercial. Il semble donc que plus ce polymère inerte est introduit en larges proportions dans la nanothermite, plus il est un obstacle à la propagation de la combustion par ses propriétés de conduction thermique peu avantageuses, comme évoquées plus haut [67, 71]. Les durées de réaction sont significativement augmentées par exemple de l'ordre de 32 ± 1 ms pour une combustion complète d'Al/SnO₂/PPy_25 et $48,3 \text{ ms} \pm 1 \text{ ms}$ pour Al/SnO₂/PPy_30.

Lorsque la teneur massique est très importante, 50 %, plus aucune combustion n'est observée (**Figure 22 h**). Le polymère qui ne participe pas à la réaction d'aluminothermie est présent en trop forte quantité pour permettre un quelconque allumage de la composition énergétique.

Les analyses DSC des thermites enrichies en nanotubes de polypyrrole (**Figure 23**) montrent que la présence du polymère réduit l'aire du pic exothermique de la réaction d'aluminothermie par rapport à une thermite sans additif : l'énergie libérée décroît de - 620 J/g pour la thermite binaire à - 408 J/g pour l'insertion de 5 % de nanotubes de PPy synthétisés. La valeur d'enthalpie, donc de la chaleur dégagée, est fonction de la quantité d'additif ajouté puisque pour d'importants taux massiques de

polymère, par exemple 30 %, la valeur est diminuée à -293 J/g. Cet additif aux faibles propriétés thermiques est donc une barrière thermique à la propagation de la combustion.

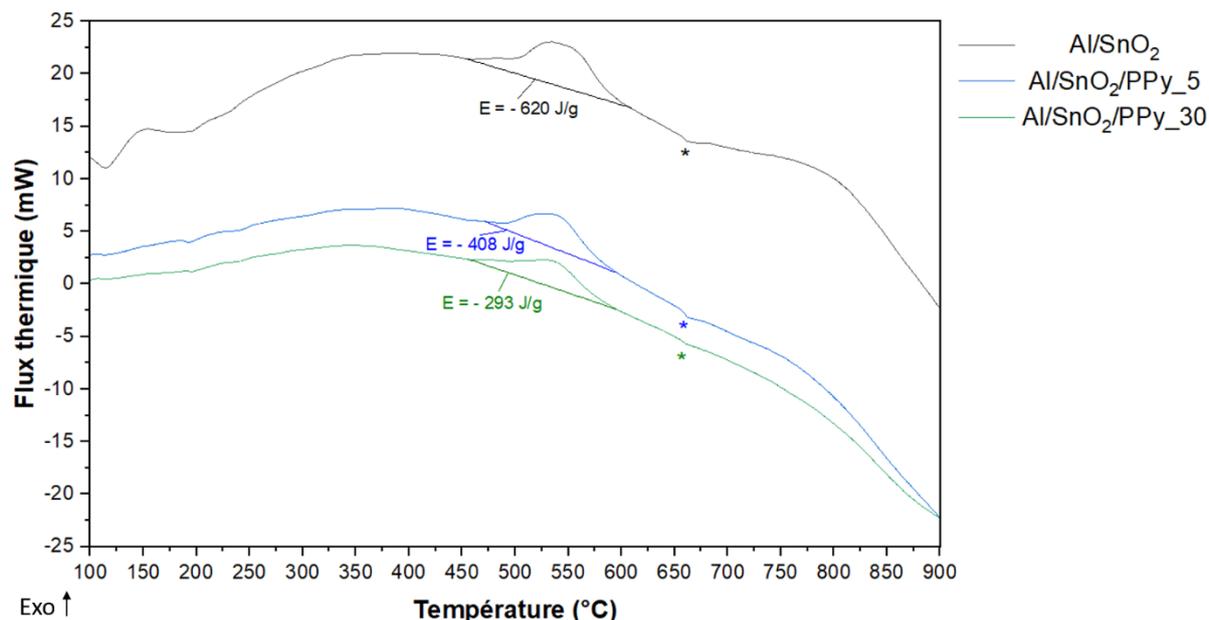


Figure 23 : Courbes d'analyses DSC (en creusets ouverts) pour les compositions énergétiques binaire et enrichie en nanotubes de PPy synthétisé (5 et 30 % en masse). L'annotation « * » permet de caractériser l'endotherme lié à la fusion de l'aluminium.

Réactivité en milieu confiné

Le choix des compositions à tester en milieu confiné est réalisé selon deux critères :

- Une réactivité effective et visible via les tests en milieu non confiné. Ainsi, lors de l'ajout de PPy commercial seules les compositions de moins de 15 % en masse de polymère pourront être sélectionnées. De même avec un ajout de nanotubes de PPy synthétisés, ce sont les compositions de moins de 50 % en masse de polymère qui pourront être choisies.
- Un relèvement du seuil à la décharge électrostatique permettant de s'affranchir des risques liés à cette sollicitation. Les compositions ayant un seuil supérieur à 20 mJ seront donc préférées. Pour le système comportant le produit commercial, la composition à 12,2 % en masse de polymère apparaît donc comme intéressante avec une valeur seuil de 56,56 mJ. Concernant l'ajout de nanotubes de PPy synthétisés il est nécessaire d'introduire 30 % d'additif en masse pour atteindre une valeur en DES similaire (61,75 mJ).

Ainsi, en adéquation avec les critères détaillés, deux compositions énergétiques ont été sélectionnées pour la suite de l'étude de la réactivité à savoir ; Al/SnO₂+PPy_12,2 et Al/SnO₂/PPy_30. Néanmoins, en raison d'une très faible réactivité de la composition Al/SnO₂/PPy_30 observée sur la **Figure 22 h**, cette dernière a été écartée du test. C'est pourquoi seule la nanothermite Al/SnO₂+PPy_12,2 est étudiée pour l'analyse de la réactivité en milieu confiné.

Le remplissage de trois tubes d'Al/SnO₂+PPy_12,2 est réalisé de façon identique à celle des compositions de référence (Chapitre 3), sans tassement et par ajouts réguliers. Une composition dite d'allumage constituée du mélange énergétique Al/CuO ($\phi=1,2$) est ajoutée sur les premiers millimètres du tube (3 – 4 mm) pour faciliter l'allumage de la composition à caractériser [2]. Des clichés extraits des vidéos de combustions sont montrés en **Figure 24 A**.

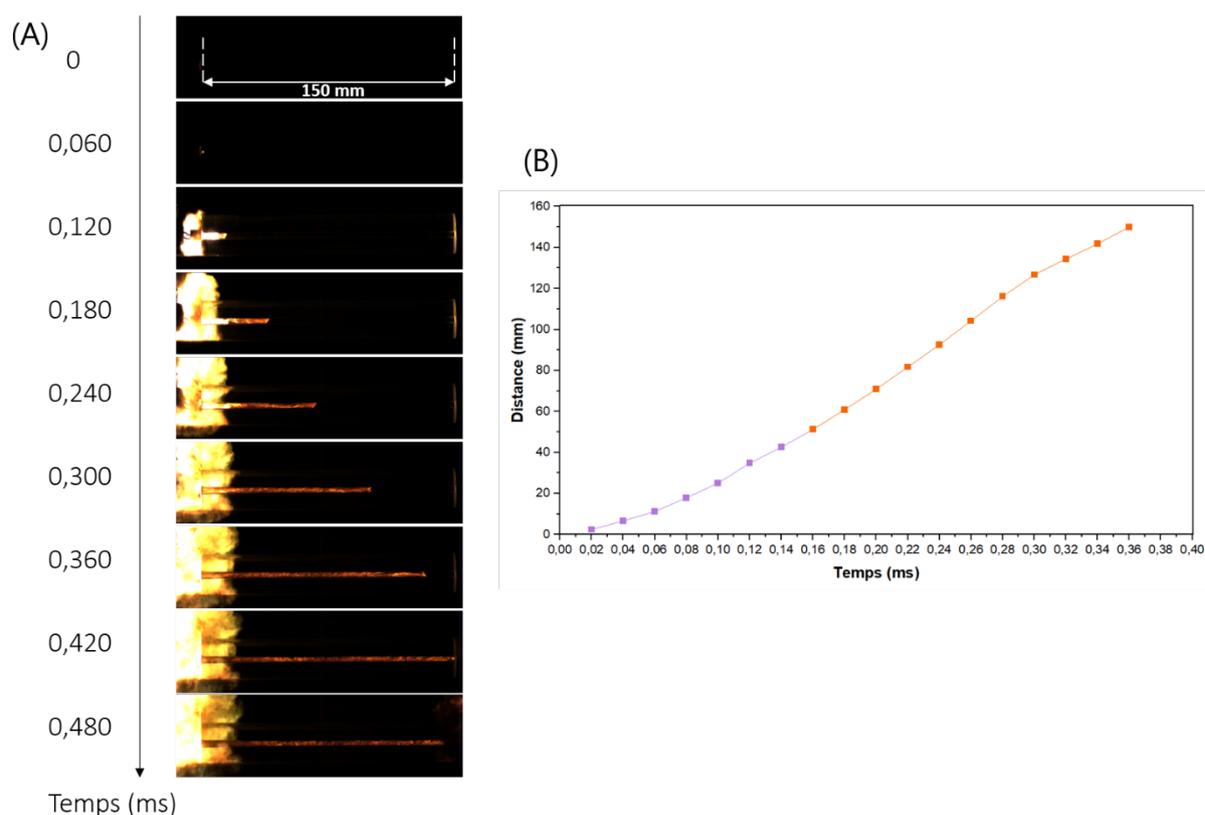


Figure 24 : (A) Images de combustion tirées de l'enregistrement vidéo de la nanothermite Al/SnO₂+PPy_12,2. (B) Évolution du front de combustion sur l'ensemble du tube (distance parcourue dans le tube en fonction du temps de combustion).

Les images de combustion montrent la présence de ces deux compositions énergétiques différentes notamment par leurs luminosités distinctes :

- En premier lieu, sur les premiers millimètres du tube, la combustion est très lumineuse (dans les tons blancs [72]). Cette partie du tube est représentée sur la **Figure 24 B** en violet. Il semble que la

composition d'allumage Al/CuO soit responsable de cette importante luminosité. Comme évoqué dans le Chapitre 3, la combustion de nanothermite binaire est un phénomène très lumineux. Bien que la composition d'allumage ne soit introduite que sur quelques millimètres, elle semble influencer le signal lumineux sur une distance plus importante (jusqu'à 40 mm). Il est possible que la réaction Al/CuO soit bien plus énergétique que la composition Al/SnO₂+PPy_12,2 qui contient un composé inerte (ne participant pas à la réaction d'aluminothermie). De ce fait, la réaction Al/CuO peut « prendre l'ascendant » sur la combustion globale du tube sur une faible distance au début de tube, dans la zone même où une luminosité très importante est signalée.

- Puis, pour le reste du tube, le front de combustion aux teintes oranges-rouges se propage. Des zones noires sont clairement visibles sur cette partie de combustion. L'assombrissement du front de combustion provient de la présence de polymère inerte, qui « refroidit » la composition énergétique en absorbant une partie de l'énergie libérée par la réaction d'aluminothermie. Il est à souligner que les zones sombres sont réparties de manière homogène dans le tube, évoquant une bonne distribution de l'additif dans le milieu énergétique.

La réaction de combustion en tube est rapide et continue. La vitesse de déplacement du front de combustion, déterminée au milieu du tube (65 - 135 mm), s'établit à 579 ± 20 m/s. La comparaison de la vitesse de combustion de la thermitte sans additif et avec additif montre une perte de vitesse de l'ordre de 17 % soit passant respectivement de 698 m/s à 579 m/s. L'ajout d'un composé inerte, ne participant pas à la réaction de combustion, influence donc négativement la combustion en la ralentissant. La présence de polymère et de la 2,4-dihydroxybenzophénone dans la composition énergétique fait office d'obstacle thermique à la propagation de la réaction de combustion. Cependant, la combustion n'est pas éteinte complètement pour autant (comme montré auparavant en milieu ouvert avec des gerbes lumineuses en **Figure 20**).

Toutefois, au regard de la littérature disponible [2, 73], la vitesse de réaction mesurée pour la composition Al/SnO₂+PPy_12,2 est très intéressante, et plus précisément le faible ralentissement relevé malgré 12,2 % en masse d'additif. En effet, d'autres travaux, menés dans des conditions expérimentales similaires (compositions d'allumage Al/CuO, tubes en PMMA, paramétrage de la caméra...), mettent en évidence de plus forts ralentissements pour des teneurs massiques en additifs plus faibles : par exemple, une perte de vitesse de 97 % est notée pour l'ajout de 4,5 % de nanodiamants (Al/Bi₂O₃, $\phi = 2,6$) [73] ou encore de l'ordre de 33 % avec 5 % en masse d'un additif polymère, polyaniline (Al/WO₃, $\phi = 1,4$) [2]. Ainsi, la composition proposée Al/SnO₂+PPy_12,2 présente des propriétés réactives plus avantageuses que la littérature ne le mentionne actuellement en matière d'ajouts pulvérulents d'additif.

La **Figure 25** compare l'évolution de l'intensité du signal lumineux des compositions énergétiques Al/SnO₂ et Al/SnO₂+PPy_{12,2}. Une plus faible luminosité de la composition Al/SnO₂+PPy_{12,2} est notée par rapport à la thermitte de référence. Le maximum de luminosité est obtenu rapidement après allumage pour la thermitte binaire (1 à 0,46 ms). Le pic de luminosité pour la composition ternaire atteint au maximum 0,276 (à 1,5 ms) ce qui est plus faible que le maximum de luminosité enregistré pour la nanothermitte binaire. Cette composition Al/SnO₂+PPy_{12,2} est donc globalement plus discrète d'un point de vue lumineux. L'observation méticuleuse des images de combustion montre que l'extinction des compositions a lieu progressivement après dissipation complète des gaz de combustion.

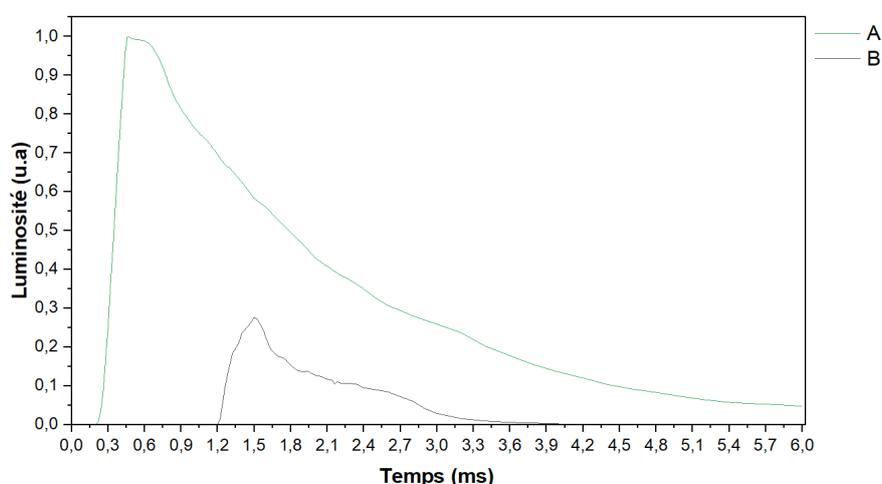


Figure 25 : Suivi de la luminosité des compositions énergétiques Al/SnO₂ (A) et Al/SnO₂+PPy_{12,2} (B) en fonction du temps de combustion.

II.6. Conclusion intermédiaire

Le polymère conducteur polypyrrole (commercial ou synthétisé au laboratoire) a été introduit de manière pulvérulente dans la nanothermitte Al/SnO₂. Ces deux additifs présentent des propriétés similaires notamment en termes de propriétés électriques avec une conductivité de l'ordre de 1 S/cm mais montrent également des différences comme une morphologie de nanotubes bien définies pour le polymère synthétisé à haute surface spécifique (68 m²/g) alors que le polypyrrole commercial est composé d'éléments fibreux et octaédriques (correspondant à l'agent stabilisant 2,4-dihydroxybenzophénone) et montre une surface spécifique plus faible (4 m²/g). Ces deux composés ont été ajoutés au sein de la composition énergétique avec des concentrations massiques en PPy allant de 5 à 50 %.

Les tests de sensibilités aux diverses sollicitations (impact, friction, étincelle) ont mis en évidence, quel que soit le système étudié (PPy commercial ou synthétisé), une insensibilité complète à la friction et une tendance à la sensibilisation à l'impact. Cette sensibilité reste néanmoins au-dessus des normes de sécurité. Concernant le relèvement du seuil à la décharge électrostatique, il s'effectue différemment pour les deux PPy ajoutés. Alors qu'il faut introduire un taux massique non négligeable de nanotubes (synthétisés) de PPy de 25 % pour observer un relèvement de seuil (10,82 mJ contre < 0,14 mJ pour Al/SnO₂), l'ajout de PPy nanofibres (commercial) permet de relever le seuil dès 5 % (2,89 mJ contre < 0,14 mJ pour Al/SnO₂). Néanmoins, pour atteindre des seuils plus sûrs vis-à-vis de la manipulation et le transport, en tenant compte d'une capacité de décharge du corps humain de l'ordre de 7 – 20 mJ, 12,2 % et 30 % en masse de PPy sont requis, respectivement, pour le produit commercial et celui synthétisé. Avec ces taux il est possible de relever considérablement le seuil à la DES avec des valeurs de sensibilité égales à 56,56 mJ pour l'ajout de PPy commercial et 61,75 mJ pour les nanotubes de PPy synthétisés. La différence de teneur massique entre les deux polymères peut s'expliquer par une organisation pas suffisamment homogène dans le cas des nanotubes de PPy qui ont tendance à s'agglomérer. En conséquence, il faut introduire d'importants taux en polymère pour créer un réseau conducteur en tout point de la composition et donc rendre plus sûre cette dernière vis-à-vis de la sollicitation électrique.

L'étude de combustion en milieu ouvert des compositions a mis en évidence une perte de réactivité avec l'ajout progressif de polymère. Le polymère, ayant de faibles propriétés de conduction thermiques, joue un rôle de barrière thermique ralentissant la propagation de la combustion. L'étude des durées de combustion montre que ce dernier système (Al/SnO₂/PPy) présente des durées de réaction plus courtes que pour le système à base de produit commercial (Al/SnO₂+PPy). Pour des teneurs massique similaires en PPy, comme par exemple 5 et 10 %, les compositions Al/SnO₂/PPy_5 et Al/SnO₂/PPy_10 se caractérisent par des durées de réaction de 10 et 14 ± 0,1 ms alors que des durées respectives de 14,1 et 27,9 ± 0,1 ms sont déterminées pour les systèmes Al/SnO₂+PPy_5 et Al/SnO₂+PPy_10. Pour des taux élevés de polymère (> 15 % pour le polymère commercial et > 30 % pour les nanotubes de PPy synthétisés), une extinction complète de la réaction de combustion peut être notée. Une seule composition énergétique, Al/SnO₂+PPy_12,2, a été testée en configuration de milieu confiné en cohérence avec les normes de sécurité à la DES et une combustion possible malgré l'ajout de polymère. Malgré un taux d'additif non négligeable, la bonne dispersion du polymère dans la nanothermite permet à la composition Al/SnO₂+PPy_12,2 de conserver de bonnes propriétés réactives (allumage, combustion, vitesse de déplacement du front de combustion). Le ralentissement est même moins important que pour certaines compositions ayant de plus faibles taux d'additif (nanodiamants, polymère conducteur polyaniline). Un autre fait intéressant est la luminosité

beaucoup plus faible (- 72,4 %) en présence de l'additif par rapport à la composition de référence ceci pouvant être un avantage dans le cas d'applications nécessitant une signature lumineuse réduite.

Conclusion

Les ajouts d'additifs, polyaniline et polypyrrole, dans la composition nanothermite Al/SnO₂ ont été effectués de manière pulvérulente lors de la formulation du mélange énergétique. La polyaniline est synthétisée au laboratoire, sous forme de nanogranules, puis est mélangée à l'aluminium et au dioxyde d'étain (Al/SnO₂/PAni). Le polypyrrole est quant à lui introduit par le biais de composés d'architectures fibreuses, à partir d'un produit commercial (Al/SnO₂+PPy) et d'un produit synthétisé au laboratoire (Al/SnO₂/PPy). Il est à souligner que c'est la première fois que le polypyrrole est introduit dans les nanothermites.

L'insertion de ces polymères conducteurs a permis le relèvement du seuil à la décharge électrostatique par de fortes teneurs massiques de polymère ; 50 % de PAni (38,15 mJ), 30 % de nanotubes de PPy synthétisés (61,75 mJ) et 12,2 % de PPy commercial (56,56 mJ). Ces études ont montré le lien existant entre la conductivité électrique du mélange énergétique et la capacité à dissiper les charges conduisant à un relèvement des valeurs seuil à la DES. Le seuil de percolation est un élément à suivre pour accéder à un relèvement du seuil rapide lors de l'introduction de l'additif conducteur. Ainsi, une mauvaise dispersion des additifs au sein de la composition énergétique peut expliquer la difficulté à relever le seuil pour de faibles taux de polymère.

Les propriétés mécaniques (impact et friction) sont légèrement impactées par l'ajout d'additif conducteur. L'ajout de polymères conducteurs sensibilise les compositions énergétiques au phénomène d'impact avec des valeurs de 35 J obtenues lors de l'ajout de 2 % de PAni ou encore 5 % de PPy synthétisé. Les faibles propriétés thermiques des additifs couplées aux larges agrégats de polymère sont mises en cause pour expliquer cette sensibilisation à l'impact. Néanmoins, ces valeurs se situent au-dessus des normes internationales fixées pour le transport (2 J). Concernant la sensibilité à la friction, l'insertion de polyaniline influence légèrement les valeurs de sensibilité (restant tout de même au-delà de la norme à 80 N) alors qu'aucune sensibilisation n'est notée pour l'ajout de polypyrrole.

Les polymères conducteurs sont de nature inerte et ne participent donc pas à la réaction de combustion des nanothermites. Leurs faibles propriétés thermiques font de ces additifs des barrières thermiques à la propagation de la combustion. Des difficultés à l'allumage et des ralentissements de la propagation de la combustion sont alors enregistrés avec l'augmentation de la teneur massique en polymère, autant pour la polyaniline que le polypyrrole. Une étude détaillée de la composition énergétique comportant 12,2 % de PPy commercial – dont les sensibilités ne présentent pas de risques au transport et à la manipulation – a été effectuée en milieu confiné. Elle a permis de montrer un

ralentissement acceptable de la vitesse de combustion (- 17 %) mais également une combustion beaucoup moins lumineuse (- 72,4 %). Pour maintenir une combustion, il apparaît primordial d'introduire la quantité la plus faible d'additif dans la composition énergétique.

Références bibliographiques

- [1] Zhang B., Du Y., Zhang P., Zhao H., Kang L., Han X., Xu P., Microwave Absorption enhancement of Fe₂O₃/Polyaniline Core/Shell hybrid microsphere with controlled shell thickness, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 130 (3), 1909-1916.
- [2] Gibot P., Bach A., Vidal L., Schnell F., Gadiou R., Spitzer D., Safer and Performing Energetic Materials Based on Polyaniline-Doped Nanocomposites, *J. Energ. Mater.*, 2017, 35 (2), 135-147.
- [3] Trchova M., Stejskal J., Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2011, 83 (10), 1803-1817.
- [4] Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N., Facile synthesis of polyaniline nanotubes using reactive oxide templates for high energy density pseudocapacitors, *J. Mater Chem. A*, 2013, 10, 3315-3324.
- [5] Bhadra S., Khastgir D., Glass-rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation, *Synth. Met.*, 2009, 159 (12), 1141-1146.
- [6] Stejskal J., Polyaniline Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical report), *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74 (5), 857-867.
- [7] Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H., Progress in preparation and applications of polyaniline, *Prog. Polym., Sci.*, 2009, 34 (8), 783-810.
- [8] Tang S.J., Wang A.T., Lin S.Y., Huang K.Y., Yang C.C., Yeh J.M., Chiu K.C., Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl, *Polymer J.*, 2011, 43, 667-675.
- [9] Stejskal J., Sapurina I., Trchova M., Konyushenko E.N., Oxidation of aniline: polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres, *Macromolecules*, 2008, 41, 3530-3536.
- [10] Arenas M.C., Andablo E., Castano V.M., Synthesis of conducting polyaniline nanofibers from single and binary dopant agents, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, 10, 549-554.
- [11] Wang M.S., Wang Z.Q., Chen Z.L., Tang Z.L., Luo H.Y., Huang Y., Li W. Xu W., One dimensional and coaxial polyaniline@tin dioxide@multi-wall carbon nanotubes as advanced conductive free anode for lithium ion battery, *Chem. Eng. J.*, 2018, 334, 162-171.
- [12] Martins S., Thèse « Tetra- et poly(aniline) dopées par des acides N-alcanesulfoniques : structures et propriétés électroniques », *Université Joseph Fourier-Grenoble 1*, 2007.
- [13] Ding L., Wang X., Gregory R.V., Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder, *Synth. Met.*, 1999, 104 (2), 73-78.
- [14] Greason W.D., Electrostatic discharge characteristics for the human body and circuit pack, *J. Electrostat.*, 2003, 59 (3-4), 285-300.
- [15] Berger N., Denozière M., Gilet J-C., Guionnet D., Romat H., Electricité statique, INRS, ED 874, 2004.
- [16] Moureaux P., Poyard J-L., Phénomènes électrostatiques – Risques associés et prévention, INRS, ED 6354, 2019.
- [17] Talawar M.B., Agrawal A.P., Wani D.S., Bansode M.K., Gore G.M., Primary explosives: electrostatic discharge ignition, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics, *J. Hazard Mater.*, 2006, 137 (2), 1074-1078.
- [18] Piercey D.G., Klapötke T.M., Nanoscale aluminium-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials, *Central Euro. J. Energ. Mater.*, 2010, 7 (2), 115-129.
- [19] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Friction Sensitivity Tests*, No. 4487 ed02, Brussels, Belgium, 2009, 1-18.
- [20] United Nations (UN) Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*, Seventh revised edition, ST/SG/AC.10/11/Rev.7, New-York and Geneva, 2019.

- [21] Dmitrieva E., Dunsch L., How linear is "linear" polyaniline?, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115 (20), 6401-6411.
- [22] Song G., Han J., Bo J., Guo R., Synthesis of polyaniline nanostructures in different lamellar liquid crystal and application to lubrication, *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 715-720.
- [23] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Impact Sensitivity Tests*, No. 4489 ed01, Brussels, Belgium, 1999, 1-26.
- [24] Chen J.K., Huang I.S., Thermal properties of aluminium-graphite composites by powder metallurgy, *Composites, Part B*, 2009, 44 (1), 698-703.
- [25] Kumari L., Zhang T., Du G.H., Li W.Z., Wang Q.W., Datye A., Wu K.H., Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68 (9), 2178-2183.
- [26] Zhan G-D., Mukherjee A.K., Carbon Nanotube Reinforced Alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical and thermal properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, 1 (2), 161-171.
- [27] Fayette S., Smith D.S., Smith A., Martin C., Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20 (3), 297-302.
- [28] Nath C., Kumar A, Syu K.Z., Kuo Y.K., Heat conduction in conducting polyaniline nanofibers, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103 (12), 121905.
- [29] Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity in conducting polyaniline nanofibers, *J. Appl. Phys.*, 1961, 32, 1679.
- [30] Prokes J., Varga M., Krivka I., Rudajevova A., Stejskal J., The influence of compression pressure on transport properties of polyaniline, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 5038.
- [31] Joshi G.P., Saxena N.S., Sharma T.P., Dixit V., Mishra S.C.K., Thermal transport in chemically doped polyaniline materials, *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, 64 (12), 2391-2396.
- [32] Noble B., Harris J.S., Dinsdale K., The elastic modulus of aluminium-lithium alloys, *J. Mater. Sci.*, 1982, 17, 461-468.
- [33] Matsushita K., Kuratani S., Okamoto T., Shimada M., Young's modulus and internal friction in alumina subjected to thermal shock, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1984, 3, 345-348.
- [34] Song B., Loya P., Shen L., Sui C., He L., Guo W., Rodrigues M.T.F., Dong P., Wang C., He X., Ajayan P.M., Lou J., Quantitative in situ fracture testing of tin oxide nanowires for lithium-ion battery applications, *Nano Energy*, 2018, 53 (12), 277-285.
- [35] Valentova H., Prokes J., Nedbal J., Stejskal J., Effect of compression pressure on mechanical and electrical properties of polyaniline pellets, *Chem. Pap.*, 2013, 67 (8), 1109-1112.
- [36] Ames R.G., Waggener S.S., Reaction efficiencies for impact-initiated energetic materials, *Proceedings of the 32nd international pyrotechnics seminar*, Karlsruhe Germany, 2005.
- [37] Hunt E.M., Malcolm S., Pantoya M.L., Davis F., Impact ignition of nano and micron composite energetic materials, *Int. J. Impact Eng.*, 2009, 36 (6), 842-846.
- [38] Kappagantula K., Pantoya M.L., Hunt E.M., Impact ignition of aluminium-teflon based energetic materials impregnated with nano-structured carbon additives, *J. Appl. Phys.*, 2012, 112 (2), 024902.
- [39] Jacob R.J., Kline D.J., Zachariah M.R., High speed 2-dimensional temperature measurements of nanothermite composites: probing thermal vs. gas generation effects, *J. Appl. Phys.*, 2018, 123, 115902.
- [40] Rehwoldt M.C., Wang H., Kline D.J., Wu T. Eckman N., Wang P., Agrawal N.R., Zachariah M.R., Ignition and combustion analysis of direct write fabricated aluminium/metal oxide/PVDF films, *Combust. Flame*, 2020, 211, 260-269.
- [41] Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L, Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89 (7), 071909.

- [42] Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F, Pantoya M.L., Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal, *J. Appli. Phys.*, 2007, 101 (8), 083524.
- [43] Pantoya M.L., Granier J.J., Combustion Behaviour of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2005, 30 (1), 53-62.
- [44] Shen J., Qiao Z., Wang J., Yang G., Chen J., Li Z., Liao X., Wang H., Zachariah M.R., Reaction mechanism of Al-CuO nanothermites with addition of multilayer graphene, *Thermochim. Acta*, 2018, 666, 60-65.
- [45] Sapurina I., Li Y., Alekseeva E., Bober P., Trchova M., Moravkova Z., Stejskal J., Polypyrrole nanotubes: the tuning of morphology and conductivity, *Polymer*, 2017, 113, 247-258.
- [46] Yang X., Zhu Z., Dai T., Lu Y., Facile fabrication of functional polypyrrole nanotubes via a reactive self-degraded template, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2005, 26 (21), 1736-1740.
- [47] Stejskal J., Trchova M., Bober P., Morvkova Z., Kopecky D., Vrnata M., Prokes J., Varga M., Watzlova E., Polypyrrole salts and bases: superior conductivity of nanotubes and their stability towards the loss of conductivity by deprotonation, *RSC Adv.*, 2016, 91, 88382-88391.
- [48] Blinova N.V., Stejskal J., Trchova M., Prokes J., Omastova M., Polyaniline and polypyrrole: a comparative study of the preparation, *Eur. Polym. J.*, 2007, 43 (6), 2331-2341.
- [49] Trivedi M.K., Tallapragada R.M., Branton A., Trivedi D., Nayak G., Mishra R.K., Jana S., Physical, thermal and spectral properties of biofield energy treated 2,4-dihydroxybenzophenone, *Clin. Pharmacol. Biopharm.*, 2015, 4 (4), 1000145.
- [50] Varga M., Kopecky D., Kopecka J., Krivka I., Hanus J., Zhigunov A., Trchova M., Vrnata M., Prokes J., The ageing of polypyrrole nanotubes synthesized with methyl orange, *Eur. Polym. J.*, 2017, 96, 176-189.
- [51] Tabaciarova J., Micusik M., Fedorko P., Omastova M., Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements, *J. Polym. Degr. Stab.*, 2015, 120, 392-401.
- [52] Stejskal J., Trchova M., Conducting polypyrrole nanotubes: a review, *Chem. Pap.*, 2018, 72, 1563-1595.
- [53] Li M., Yang L.L., Zhang Y.Q., Hierarchical structure of hollow thorn-like polypyrrole microtubes with enhanced electrochemical performance, *RSC Adv.*, 2015, 5 (2), 1191-1197.
- [54] Ishpal, Kaur A., Spectroscopic investigations of ammonia gas sensing mechanism in polypyrrole nanotubes/nanorods, *J. Appl. Phys.*, 2013, 112 (9), 094504.
- [55] Chougule M.A., Sen S., Patil V.B., Polypyrrole-ZnO hybrid sensor: Effect of camphor sulfonic acid doping on physical and gas sensing properties, *Synth. Met.*, 2012, 162 (17-18), 1598-1603.
- [56] Upadhyay J., Kumar A., Structural, thermal and dielectric studies of polypyrrole nanotubes synthesized by reactive self-degrade template method, *J. Mater. Sci. Eng. B*, 2013, 178, 982-989.
- [57] Blanco S.E., Gasull E.I., Ferretti F.H., UV solvatochromic shifts of 4-hydroxy-benzophenone and 2,4-dihydroxy-benzophenone in ethanol-acetonitrile mixtures, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2003, 59 (13), 2985-2995.
- [58] Child A.D. (Milliken Research Corporation), Method of enhancing the stability of conductive polymers, US patent US5833884A, Application Number 8/851,504, 1997.
- [59] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4-Dihydroxybenzophenone#section=Stability-Shelf-Life (Août 2021)
- [60] Zhang L., Xia G., Guo Z., Li X., Sun D., Yu X., Boron and nitrogen co-doped porous carbon nanotubes webs as a high-performance anode material for lithium ion batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41 (32), 14252-14260.
- [61] Kopecka J., Kopecky D., Vrnata M., Fitl P., Stejskal J., Trchova M., Bober P., Moravkova Z., Prokes J., Sapurina I., Polypyrrole nanotubes: mechanism of formation, *RSC Adv.*, 2014, 4, 1551-1558.
- [62] Périé T., Thèse « Dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères : de la nanostructuration aux composites hautes performances », *Université Pierre et Marie Curie*, 2011.

- [63] Brosse A-C., Thèse « Dispersion de nanotubes de carbone à l'aide de copolymère triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques », *Université Pierre et Marie Curie*, 2009.
- [64] Kirkpatrick S., Percolation and conduction, *Rev. Mod. Phys.*, 1973, 45, 574-588.
- [65] Bessaguet C., Dantras E., Michon G., Chevalier M., Laffont L., Lacabanne C., Electrical behavior of a graphene/PEKK and carbon black/PEKK nanocomposites in the vicinity of the percolation threshold, *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, 512, 1-6.
- [66] Carponcin D., Dantras E., Aridon G., Levallois F., Cadiergues L., Lacabanne C., Evolution of dispersion of carbon nanotubes in polyamide 11 matrix composites as determined by DC conductivity, *Compos. Sci. Technol.*, 2012, 72, 515-520.
- [67] Misra S., Bharti M., Singh A., Debnath A.K., Aswal D.K., Hayakawa Y., Nanostructured polypyrrole: enhancement in thermoelectric figure of merit through suppression of thermal conductivity, *Mater. Res. Express*, 2017, 4, 085007.
- [68] Lunn B.A., Unsworth J., Booth NG., Innis P.C., Determination of the thermal conductivity of polypyrrole over the temperature range 280-335 K, *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, 5092-5098.
- [69] Cuenot S., Demoutier-Champagne S., Nysten B., Elastic modulus of polypyrrole nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 (8), 1690- 1693.
- [70] Park J.G., Lee S.H., Kim B., Park Y.W., Electrical resistivity of polypyrrole nanotubes measured by conductive scanning probe microscope: the role of contact force, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 4625.
- [71] Rudajevova A., Varga M., Prokes J., Kopecka J., Stejskal J., Thermal properties of conducting polypyrrole nanotubes, *Acta. Phys. Pol. A*, 2015, 118 (4), 1730-1736.
- [72] M.R. Weismiller, J.G. Lee, R.A. Yetter, Temperature measurements of Al containing nano-thermite reactions using multi-wavelength pyrometry, *Proc. Combust. Inst.*, 2011, 33 (2), 1933-1940.
- [73] Pichot V., Comet M., Miesch J., Spitzer D., Nanodiamond for tuning the properties of energetic composites, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 300, 194-201.

Chapitre 5 :

Ajouts d'additifs structurés
avec l'oxyde et approche de
structure unique
additif-nanothermite

Sommaire du chapitre

Introduction	173
I. Ajout de polyaniline à partir de composites	174
I.1. Protocole de synthèse du composite SnO ₂ -PAni	174
I.2. Caractérisations des composites SnO ₂ -PAni	175
I.3. Sensibilités des nanothermites Al/SnO ₂ -PAni_X.....	180
I.4. Réactivité des nanothermites Al/SnO ₂ -PAni_X.....	186
I.5. Conclusion intermédiaire.....	195
II. Ajout de polypyrrole à partir de composites	196
II.1. Protocole de synthèse du composite SnO ₂ -PPy_X	196
II.2. Caractérisations des composites SnO ₂ -PPy_X	198
II.3. Formulations des nanothermites Al/SnO ₂ -PPy_X.....	202
II.4. Sensibilités des nanothermites Al/SnO ₂ -PPy_X.....	205
II.5. Réactivité des nanothermites Al/SnO ₂ -PPy_X.....	211
II.6. Conclusion intermédiaire.....	217
III. Ajout de polypyrrole via une synthèse « one-pot » de la nanothermite	219
III.1. Synthèse « one-pot » et caractérisations de la nanothermite Al-SnO ₂ -PPy_X.....	219
III.2. Sensibilités des nanothermites Al-SnO ₂ -PPy_X	225
III.3. Réactivité des nanothermites Al-SnO ₂ -PPy_X	227
III.4. Conclusion intermédiaire.....	229
Conclusion	231
Références bibliographiques	233

Introduction

Ce chapitre porte sur l'ajout d'additifs structurés avec un ou les deux réactifs de la composition nanothermite Al/SnO₂. Le chapitre est divisé en trois parties. Différentes formulations énergétiques sont proposées pour définir les paramètres de synthèse les plus prometteurs pour préparer des nanothermites réactives et sûres à la manipulation (notamment vis-à-vis de la décharge électrostatique). Pour l'ensemble des parties, les propriétés de sensibilité et de réactivité sont discutées selon la teneur d'additif introduit dans la nanothermite.

La première partie concerne l'introduction de polyaniline dans le milieu énergétique par l'élaboration de composés oxyde-polymère. Les composites oxyde-polyaniline sont formulés pour différentes teneurs massiques en polymère et sont caractérisés avant et après mélange avec l'aluminium.

La seconde partie se focalise sur l'ajout de polypyrrole dans le milieu énergétique. Il est question de préparer des composites SnO₂-PPy ayant des structures fibreuses plus ou moins prononcées selon la modulation des paramètres de synthèse.

La troisième partie consiste à structurer l'additif avec les deux réactifs de la nanothermite, l'oxyde et le métal. Pour réaliser cette organisation particulière, la voie de synthèse choisie s'effectue en une unique étape, combinant à la fois la polymérisation du pyrrole et la formulation de la nanothermite. La synthèse en une seule étape permet de réduire les opérations et les risques liés à la manipulation de produits énergétiques.

I. Ajout de polyaniline à partir de composites

Cette première partie est consacrée à l'ajout de la polyaniline dans le milieu énergétique Al/SnO₂ par l'intermédiaire de composites oxyde d'étain (IV) – polyaniline (SnO₂-PAni) élaborés avant l'ajout avec le métal aluminium. Pour l'ensemble de cette partie, le dioxyde d'étain sélectionné est celui du fournisseur Sigma Aldrich soit le SnO₂ SA présenté au Chapitre 3. Le choix de l'élaboration d'un composite entre l'aluminium et le polymère a été écarté en raison de la faible stabilité de l'aluminium en milieu basique et acide entraînant, respectivement, la formation d'hydroxydes et de chlorure d'aluminium (avec l'acide chlorhydrique) [1].

I.1. Protocole de synthèse du composite SnO₂-PAni

Les composites SnO₂-PAni sont élaborés à partir de la polymérisation de l'aniline durant laquelle un ajout d'oxyde SnO₂ est effectué. Le processus de polymérisation est le même que celui suivi dans le Chapitre 4 pour l'insertion de polyaniline synthétisée. Pour rappel, la polymérisation *in situ* de l'aniline est effectuée à partir des travaux de Zhang et *al.* [2]. Le rapport molaire [Oxydant]/[Aniline] est équivalent à 1,1 ($n_{\text{APS}} = 5,91 \times 10^{-4}$ mol et $n_{\text{Aniline}} = 5,37 \times 10^{-4}$ mol). Au niveau des conditions expérimentales, la polymérisation est réalisée à froid et dans des conditions acides.

Le protocole de synthèse, déjà décrit dans le chapitre précédent est modifié pour tenir compte de l'ajout de SnO₂ (indiqué en **violet**) :

- Dans un ballon de 250 mL, **0,5 g de SnO₂ SA** est dispersé dans une solution de 70 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) et est mélangé par agitation magnétique et ultrasons pendant 30 minutes. Le ballon est maintenu à une température de 5 °C.
- **24,5 µL** d'aniline (C₆H₅NH₂) est ajouté à la solution et le mélange est agité pendant 1 heure, à froid.
- Dans une fiole jaugée de 10 mL, **0,0673 g** de persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈, APS) est dissout dans de l'eau distillée durant 1 heure, à froid.
- La solution d'APS est ajoutée à la solution d'aniline acidifiée.
- Le milieu réactionnel est agité à froid durant 20 heures. Durant la polymérisation, la couleur de la solution évolue passant du violet, à bleu puis à un vert très foncé.

- La récupération du composite SnO₂-PAni s'effectue par centrifugation (4000 rpm, 4 minutes). Le produit est lavé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un surnageant transparent puis deux fois à l'éthanol.
- Le solide de couleur verte très foncée est séché durant une nuit à 80 °C sous vide.

Différents composites SnO₂-PAni sont préparés avec une modulation de la teneur massique de polyaniline. Les quantités d'aniline et d'oxydant sont recalculées pour obtenir cinq composites (SnO₂-PAni_X) à taux de polymère (X) compris entre 1 et 8 % en masse de PAni.

1.2. Caractérisations des composites SnO₂-PAni

Les cinq composites SnO₂-PAni_X ont été caractérisés par des analyses thermogravimétriques afin de définir leurs teneurs massiques en polyaniline (X) (**Figure 1**).

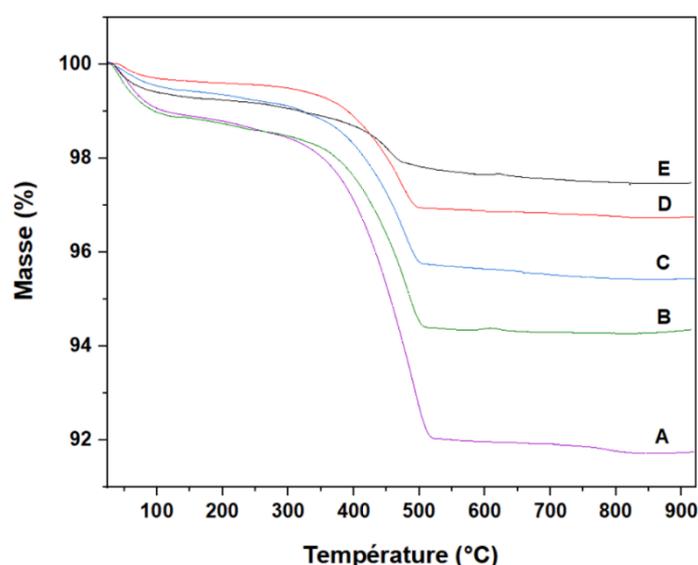


Figure 1 : Courbes thermogravimétriques des composites SnO₂-PAni_X sous air entre 25 et 900 °C (avec X la teneur massique en polyaniline) : A correspond au composite SnO₂-PAni_7,08, B = SnO₂-PAni_4,57, C = SnO₂-PAni_3,92, D = SnO₂-PAni_2,93 et E = SnO₂-PAni_1,46.

Les différents composites présentent un comportement thermique similaire, quelle que soit la teneur massique de polymère, avec deux pertes en masses entre 25 et 200 °C puis entre 200 et 600 °C. La première perte en masse correspond à l'élimination de l'eau, du solvant (éthanol) et des sous-produits de réaction présents au sein du composite [3]. La seconde perte en masse est attribuée à la décomposition du polymère par la dégradation des chaînes carbonées [4]. Au-delà de 600 °C, plus aucune perte en masse n'est enregistrée suggérant l'élimination totale de la composante organique des composites élaborés et de facto « l'obtention » de la céramique SnO₂ [5]. Ainsi, cette analyse thermogravimétrique permet de déterminer les teneurs massiques des cinq composites, comprises

entre 1 et 8 % en masse de PANi, à savoir : 1,5 % (**Figure 1 E**), 2,9 % (**Figure 1 D**), 3,9 % (**Figure 1 C**), 4,6 % (**Figure 1 B**) et 7,1 % (**Figure 1 A**). Comme remarqué dans la première partie, les pertes en eau/solvants sont d'autant plus importantes pour des taux de polymère élevés (**Figure 1**). À noter que les profils thermiques de ces composites SnO_2 -PANi suivent celui du polymère seul (Chapitre 3, I.2).

La composition chimique des composites SnO_2 -PANi_X a été analysée par la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (**Figure 2**).

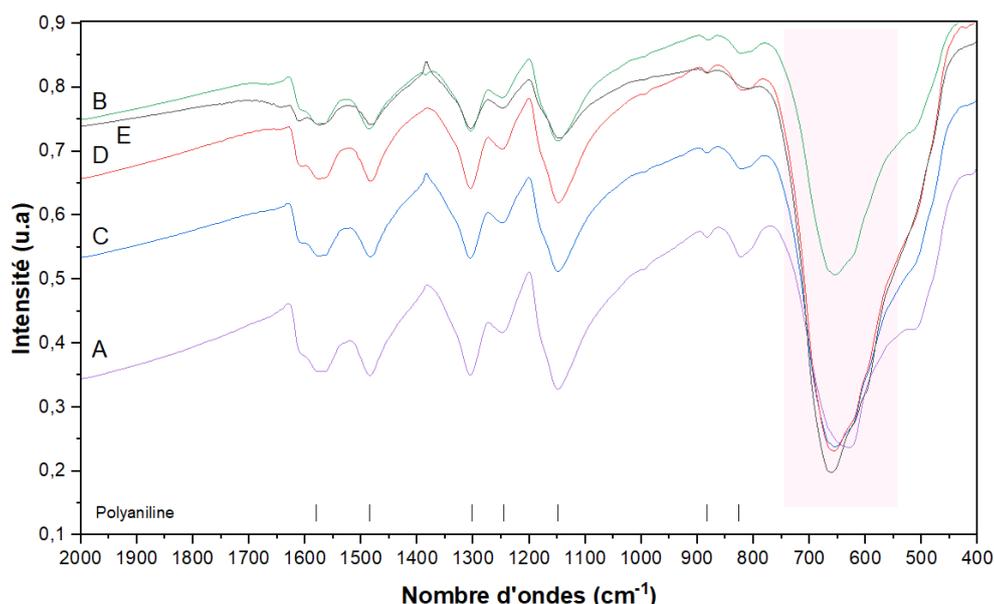


Figure 2 : Spectres IRTF des composites SnO_2 -PANi_X avec X la teneur massique de PANi : A = SnO_2 -PANi_7,1, B = SnO_2 -PANi_4,6, C = SnO_2 -PANi_3,9, D = SnO_2 -PANi_2,9, E = SnO_2 -PANi_1,5. Les bandes d'absorption dans la zone rose correspondent au SnO_2 et les bandes d'absorptions de la polyaniline sont identifiées par les traits verticaux.

Les composites SnO_2 -PANi_X montrent les pics caractéristiques des deux composés, à savoir le polymère conducteur entre 800 et 1700 cm^{-1} et l'oxyde d'étain (IV) à plus faibles nombres d'ondes (entre 750 et 550 cm^{-1}). Les deux principaux pics caractéristiques de la polyaniline sont identifiés à 1577 et 1488 cm^{-1} , correspondant, respectivement, aux bandes de vibration des unités quinoïdes et benzoïdes [6]. Les nombres d'ondes de ces bandes d'absorption indiquent l'obtention de la forme conductrice (sel d'éméraldine) de la polyaniline directement en fin de synthèse [4, 6]. La bande de vibration d'élongation C-N⁺ à 1247 cm^{-1} confirme la forme conductrice du polymère. Les bandes de vibrations situées à 1303 et 1144 cm^{-1} se rapportent, respectivement, à la liaison C-N de l'amine aromatique et à la liaison C-H présent au sein de la chaîne carbonée entre les unités quinoïdes et benzoïdes [6]. D'autres liaisons sont identifiées à 877 et 821 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-H du cycle aromatique [7]. Concernant le SnO_2 , sa présence dans les composites est confirmée par la bande d'élongation de la liaison Sn-O à 650 cm^{-1} [8] (décalée à 630 cm^{-1} pour SnO_2 -PANi_7,1) et représentée par l'encadré rose en **Figure 2**.

La morphologie des composites $\text{SnO}_2\text{-PANI}_X$ a été étudiée par MEB et un exemple est présenté ici, à savoir le composite $\text{SnO}_2\text{-PANI}_{2,9}$ (**Figure 3 A**). La **Figure 3** présente également des images MEB des produits SnO_2 (**Figure 3 B**) et PANi (**Figure 3 C**) afin d'effectuer des comparaisons morphologiques entre les produits pris individuellement et le composite hybride.

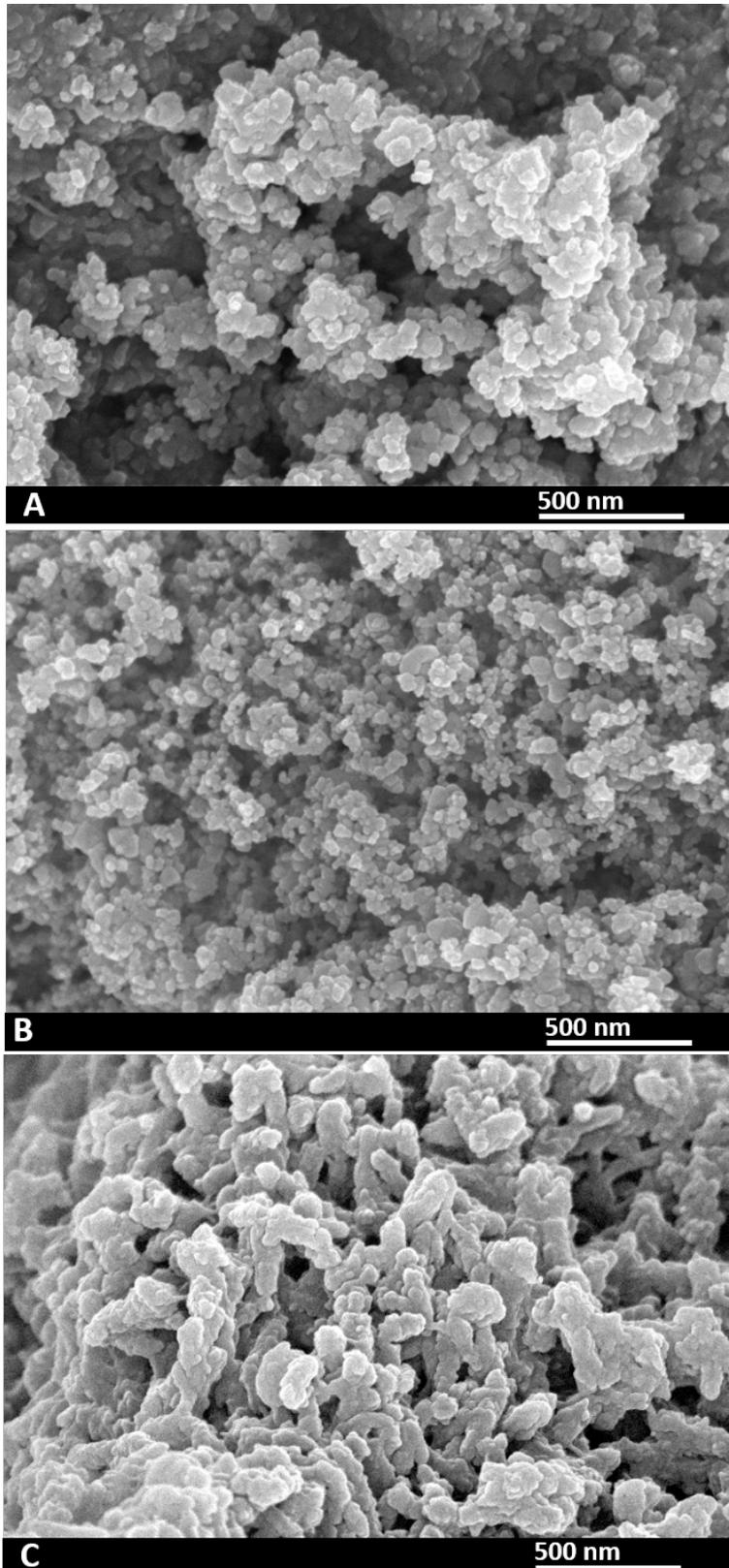


Figure 3 : Images MEB du composite $\text{SnO}_2\text{-PANI}_{2,9}$ (A), et du SnO_2 SA (B) du polymère PANi (C).

D'après la **Figure 3 A**, le composite oxyde-polymère élaboré montre une morphologie homogène. Par comparaison avec l'oxyde SnO_2 seul (**Figure 3 B**), les particules du composite sont moins bien définies et moins sphériques. L'analyse de ces deux images de microscopie électronique met en valeur une dimension supérieure pour le composite SnO_2 -PAni que pour l'oxyde SnO_2 (dont la taille moyenne est mesurée à 40 nm). Il peut être déduit la présence du polymère à la surface des particules induisant cette perte de sphéricité et l'obtention de particules de tailles supérieures à celles de l'oxyde d'étain (IV) seul. Le polymère semble lier les particules d'oxyde entre elles. Le polymère PAni pris individuellement montre une morphologie non définie (**Figure 3 C**). L'auto-assemblage du polymère à partir des oligomères d'aniline lui confère une apparence de granulés [9]. Il peut être envisagé qu'en présence d'oxyde, la polymérisation s'effectue à la surface de l'oxyde suggérant alors une matrice de polymère contenant les particules d'oxyde d'étain (IV).

Une analyse MET a été également effectuée sur ce composite SnO_2 -PAni_{2,9} (**Figure 4**). Comme montré précédemment par microscopie électronique à balayage (**Figure 3 A**), les particules d'oxyde sont agglomérées entre-elles. En observant attentivement le cliché MET, il peut être distingué une phase amorphe (identifiée par des flèches vertes) qui enrobe les particules de SnO_2 . L'idée d'un liant entre particules d'oxyde reflète bien les constatations formulées à la suite des images MEB (**Figure 3**) où le polymère lie les particules. Ainsi, partout où l'oxyde d'étain est observé le polymère est également identifié.

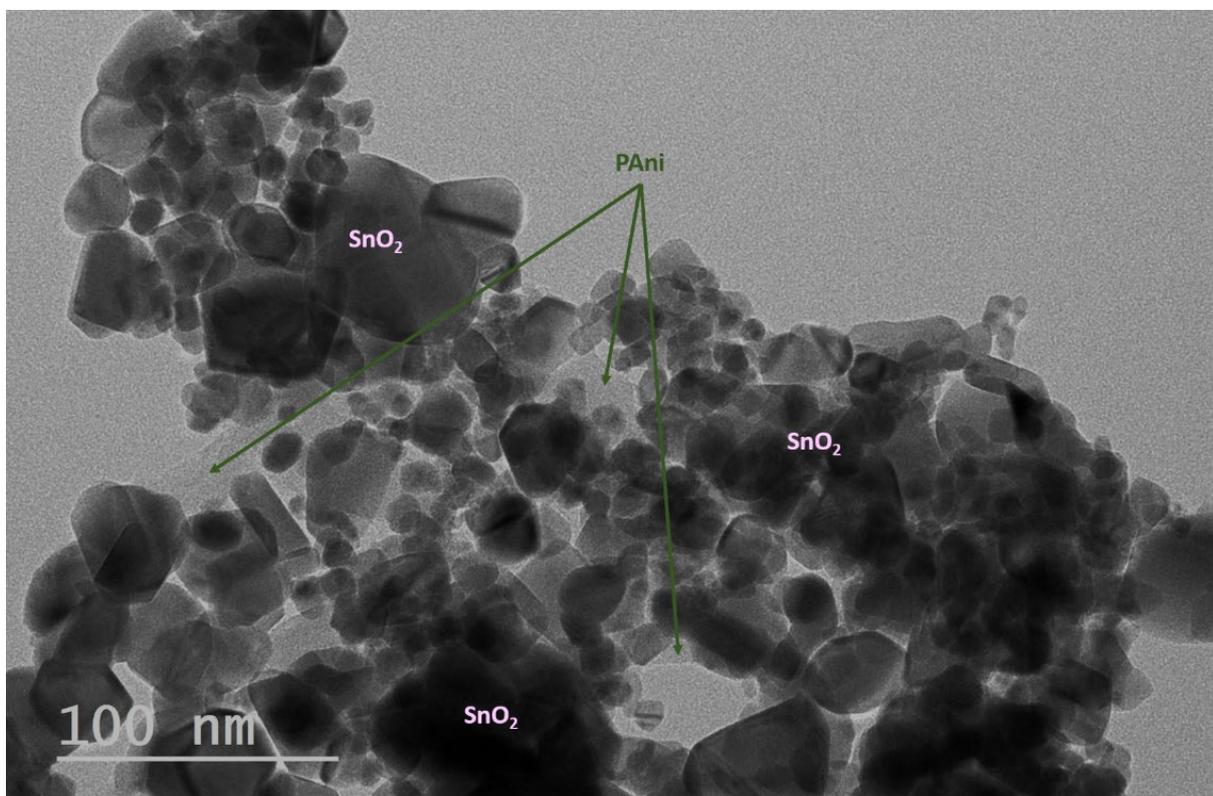


Figure 4 : Image MET du composite SnO_2 -PAni_{2,9} : les zones foncées et claires correspondent, respectivement, au SnO_2 et à la PAni.

Les structures cristallographiques des différents composites SnO₂-PAni_X ont été étudiées par diffraction des rayons X (**Figure 5**). De par leurs caractères amorphes, les polymères ne sont pas visibles par cette technique d'analyse, au contraire de l'oxyde d'étain SnO₂. La **Figure 5** met en évidence la cristallinité du SnO₂ pour l'ensemble des composites SnO₂-PAni_X à partir de la fiche PDF du SnO₂. La polymérisation de l'aniline ne modifie pas la cristallinité de l'oxyde.

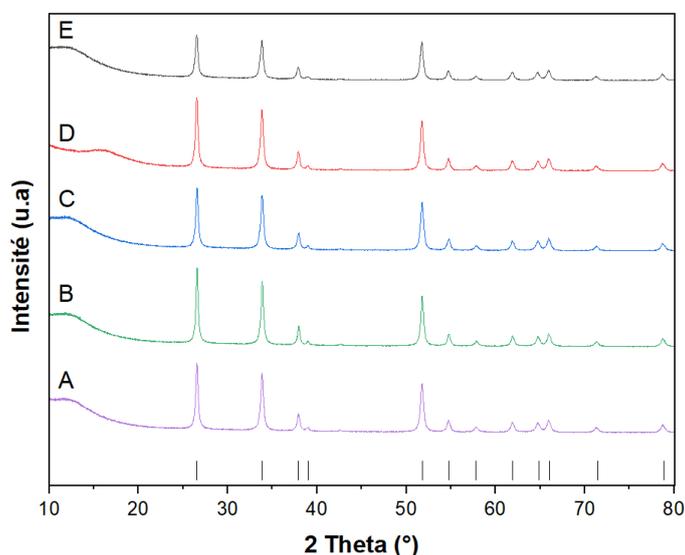


Figure 5 : Diffractogrammes des composites SnO₂-PAni_X : A = SnO₂-PAni_7,1, B = SnO₂-PAni_4,6, C = SnO₂-PAni_3,9, D = SnO₂-PAni_2,9 et E = SnO₂-PAni_1,5. Une indexation du SnO₂ à partir du PDF n° 041-1445 est proposée et est représentée par les traits verticaux.

Comme évoqué précédemment dans l'analyse IRTF des composites SnO₂-PAni_X, la polyaniline se trouve, pour l'ensemble des composites, dans sa forme conductrice. Le **Tableau 1** regroupe les valeurs de conductivité électrique des différents composites, du SnO₂ (Chapitre 3) et du polymère (Chapitre 4) pris séparément. Le taux de compaction est également calculé pour chacune des mesures afin de pouvoir comparer les différentes valeurs.

Tableau 1 : Valeurs de conductivité électrique des composites SnO₂-PAni_X préparées selon les travaux de Zhang et al. [2] (X = teneur massique de PAni). Pour X = 0, il s'agit de la conductivité électrique du SnO₂ et X = 100 celle du PAni préparé sans SnO₂. Les densités de compaction sont également indiquées.

Teneur massique PAni (X) dans SnO ₂ -PAni_X	0	1,5	2,9	3,9	4,6	7,1	100
Conductivité électrique (S/cm)	1,47 x 10 ⁻⁵	6,20 x 10 ⁻⁵	1,08 x 10 ⁻⁴	5,03 x 10 ⁻⁴	5,30 x 10 ⁻³	2,75 x 10 ⁻²	1,78 x 10 ⁻¹
d _{apparente} (%)	0,46	0,48	0,46	0,49	0,49	0,49	0,46

D'après le **Tableau 1** et comme attendu, les valeurs de conductivité électrique augmentent en fonction de la teneur massique en PANi (X) dans les composites SnO₂-PANi_X, tout en restant inférieures à la conductivité du polymère PANi synthétisé seul ($1,78 \times 10^{-1}$ S/cm, Chapitre 4). Par exemple, les valeurs de conductivité $6,20 \times 10^{-5}$ S/cm (pour la plus faible) et $2,75 \times 10^{-2}$ S/cm (pour la plus élevée) sont déterminées, respectivement, pour des taux de 1,5 et 7,1 % en masse de polyaniline. Ainsi, la variation des taux massiques de PANi conduit à l'élaboration de composites SnO₂-PANi ayant des conductivités électriques diverses pouvant être avantageux pour le relèvement de seuil à la décharge électrostatique des nanothermites ternaires Al/SnO₂-PANi_X.

I.3. Sensibilités des nanothermites Al/SnO₂-PANi_X

Les nanothermites ternaires Al/SnO₂-PANi_X sont obtenues à partir des composites SnO₂-PANi_X mélangés à l'aluminium dans l'acétonitrile (protocole expérimental détaillé au Chapitre 3). Les teneurs massiques de l'additif sont recalculées lors de la formulation des nanothermites afin de respecter le rapport d'équivalence à 1,2. Ainsi, les composites oxyde-polymère SnO₂-PANi-7,1, SnO₂-PANi_4,6 et SnO₂-PANi_3,9, SnO₂-PANi_2,9 et SnO₂-PANi_1,5 correspondent, respectivement, aux nanothermites ternaires Al/SnO₂-PANi_4,8, Al/SnO₂-PANi_3,1, Al/SnO₂-PANi_2,7 et Al/SnO₂-PANi_2,0 et Al/SnO₂-PANi_1,0.

Dans cette partie, il est question d'aborder l'influence du polymère sur les sensibilités mécaniques et électrostatiques, lorsque cet additif est introduit dans la nanothermite via l'élaboration du composite oxyde-polymère selon différentes teneurs massiques. Le **Tableau 2** regroupe les valeurs de seuils de sensibilités déterminées pour la nanothermite binaire (Al/SnO₂ SA) et les formulations ternaires Al/SnO₂-PANi_X.

Tableau 2 : Effet de la teneur massique de la polyaniline (X) sur les propriétés de sensibilités de la nanothermite Al/SnO₂-PAni_X, lorsque le polymère est introduit dans le mélange énergétique via l'élaboration d'un composite SnO₂-PAni. Les valeurs seuils de la nanothermite binaire Al/SnO₂ (teneur massique X = 0) sont également indiquées. Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des références de tests de sensibilités.

Teneur massique PAni (X) dans Al/SnO ₂ -PAni_X	0	1,0	2,0	2,7	3,1	4,8
DES (mJ)	< 0,21	< 0,42	47,27	78,15	120,74	246,40
Impact (J)	47,5	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
Friction (N)	40	96	192	96	160	324

La nanothermite Al/SnO₂ présente une insensibilité à l'impact avec une valeur seuil égale à 47,5 J, soit bien au-delà de la sensibilité limite définie à 2 J [10-11]. Concernant la sollicitation à la friction, la composition est sensible à ce stimulus [12-13] et peut représenter un danger lors du transport d'après la réglementation en vigueur (80 N) [10,12]. La nanothermite est également extrêmement sensible à la décharge électrostatique (bien en-dessous de la capacité du corps humain estimée entre 7 et 20 mJ [14-17]).

Sensibilité à la décharge électrostatique

Alors que la nanothermite binaire est extrêmement sensible à cette sollicitation (< 0,21 mJ), le système Al/SnO₂-PAni_X met en évidence un relèvement progressif du seuil avec l'augmentation du taux de polymère.

Dès l'introduction de polymère dans le milieu énergétique, 1,0 % en masse de PAni, le seuil de sensibilité commence à se relever timidement (DES < 0,42 mJ), et c'est à partir de 2,0 % que le milieu montre un net relèvement de seuil à la DES pour s'établir à 47,27 mJ. Par la suite, le seuil continue de croître avec l'augmentation de la teneur massique de PAni pour atteindre 246,4 mJ avec 4,8 % de PAni. Ce résultat peut s'expliquer par la présence du polymère (grâce au composite SnO₂-PAni) en tout point de la composition énergétique qui crée un réseau conducteur continu dans l'ensemble du composite, permettant ainsi de dissiper les charges aisément et, de ce fait, éviter l'accumulation de charges à la surface des réactifs. C'est par cette accumulation que l'échauffement thermique apparaît (effet Joule) et active la réaction d'aluminothermie par la formation de points chauds [18-19].

Ces valeurs de sensibilité peuvent être comparées aux résultats de sensibilité à la DES obtenus lors de l'ajout pulvérulent de polyaniline dans la nanothermite (Chapitre 4). Le **Figure 6** rassemble les valeurs seuil de sensibilité à la décharge électrostatique pour les deux systèmes, à savoir Al/SnO₂/PAni_X et Al/SnO₂-PAni_X correspondant respectivement à une introduction du polymère de façon pulvérulente et l'élaboration d'un composite SnO₂-PAni.

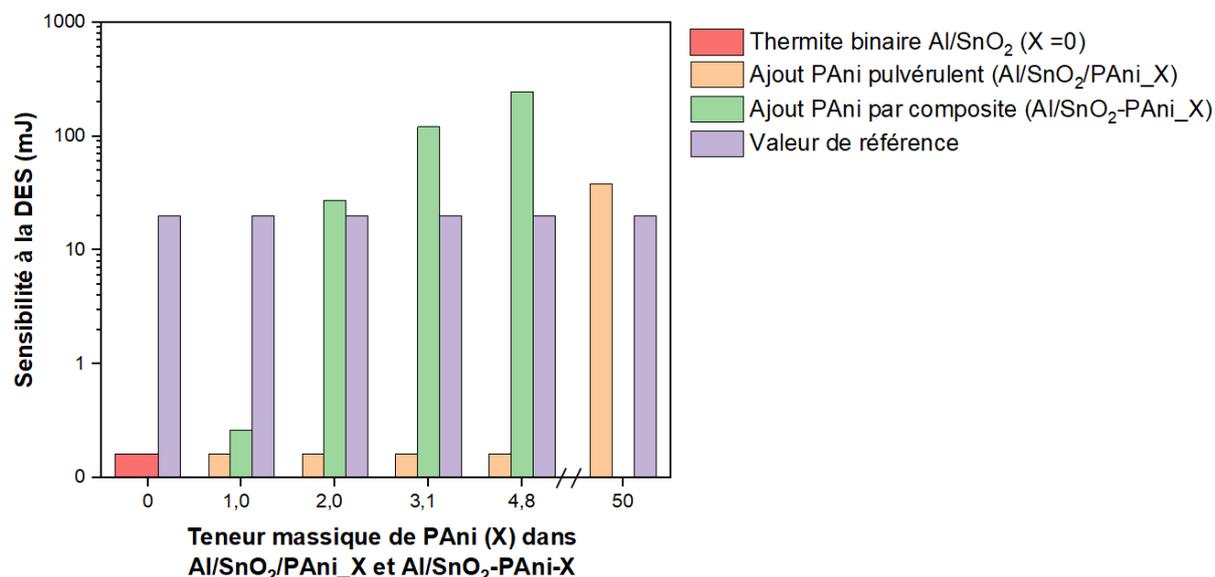


Figure 6 : Diagramme en barres de la sensibilité à la DES pour les deux systèmes enrichis en PAni : Al/SnO₂/PAni_X (Chapitre 4, ajout pulvérulent de PAni) et Al/SnO₂-PAni_X (ce chapitre, ajout de PAni par le composite SnO₂-PAni). La thermite binaire Al/SnO₂ est représentée ainsi que la capacité de décharge du corps humain prise comme référence (20 mJ) [14-17].

Les deux systèmes enrichis en PAni montrent des comportements très différents. Lorsque le polymère est ajouté de manière pulvérulente aucun relèvement de seuil n'est observé avant un taux significatif de 50 % en polymère dans la nanothermite (38,15 mJ, Chapitre 4). Au contraire, quand le polymère est introduit dans le milieu énergétique par le biais du composite oxyde-polymère, le seuil de sensibilité à la DES est relevé dès 2 % en masse de polymère (47,27 mJ). Il apparaît clairement que la distribution du polymère dans le milieu semble être un critère important dans le relèvement de seuil à la DES. Comme le montre ces images MEB (**Figure 7**) pour les deux compositions où 2 % en masse de PAni sont introduits, l'arrangement entre l'additif polymère et les composants de la nanothermite diffère.

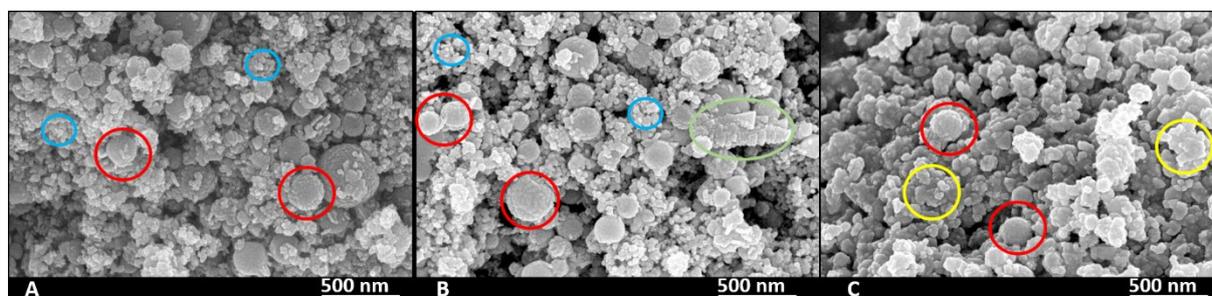


Figure 7 : Images MEB des compositions énergétiques Al/SnO₂ (A), Al/SnO₂/PAni_{2,0} (B) et Al/SnO₂-PAni_{2,0} (C). Les particules sphériques entourées en rouge correspondent à l'aluminium. Le SnO₂ et la polyaniline sont représentés par des cercles bleus et verts, respectivement. Sur l'image C, le composite SnO₂-PAni est identifié par des cercles jaunes.

La composition ternaire Al/SnO₂/PAni_{2,0}, où le polymère est ajouté de façon pulvérulente (**Figure 7 B**), montre de très fortes ressemblances avec la composition binaire (**Figure 7 A**) notamment par une bonne homogénéité de l'oxyde et de l'aluminium. Le polymère est quant à lui présent en quelques endroits de l'échantillon comme sur la partie plus à droite de l'image (**Figure 7 B**, en vert) indiquant sa faible dispersion dans le matériau énergétique et par conséquent la faible homogénéité du mélange ternaire réalisé. Ainsi, lors de la sollicitation à l'étincelle, le polymère ne peut dissiper correctement les charges dans le milieu, charges qui vont s'accumuler à la surface des réactifs Al et SnO₂ comme cela se produit dans le cas du système binaire classique Al/SnO₂. Dès lors, il est aisé de démarrer la réaction de combustion à partir d'une faible sollicitation électrique ; c'est-à-dire suivant des seuils < 0,21 mJ (Chapitre 3). En revanche, les nanothermites élaborées à partir de composite SnO₂-PAni présentent des particules d'oxyde SnO₂ bien différentes (**Figure 7 C**). La présence de polymère en surface des particules d'oxyde, comme précédemment décrit en **Figure 3** et **Figure 4**, suggère une répartition homogène du polymère dans l'échantillon énergétique. Ainsi, de par sa présence en tout point du milieu énergétique, la polyaniline facilite la dissipation de charges électrostatiques et permet un relèvement de seuil à la DES même pour un taux de polymère relativement faible. Ceci est en accord avec de précédents travaux de désensibilisation [20] qui montraient qu'avec un polymère réparti de façon non homogène dans l'ensemble de la formulation énergétique, le relèvement de seuil à la DES (96,5 mJ) était plus tardif, à savoir pour 7,7 % en masse de polyaniline. Dans ce cas précis, il faut plus de polymère pour développer un réseau conducteur continu dans la composition énergétique comparé aux résultats obtenus au cours de ce travail.

Sensibilité à la friction

Concernant la sensibilité à la friction, l'introduction de polymère sous la forme de composite SnO₂-PAni permet de relever le seuil de sensibilité au-dessus des normes [10,12], avec des valeurs comprises entre 96 et 324 N (**Tableau 2**), permettant ainsi de rendre la composition énergétique thermitique transportable. L'arrangement linéaire des chaînes carbonées de polyaniline peut expliquer ce relèvement du seuil à la friction. Lors d'un phénomène de friction l'empilement de chaînes carbonées peut glisser (propriétés de lubrification du PAni [21-22]) et absorber une partie de l'énergie de sollicitation. Ceci permet la remontée de la valeur seuil du fait qu'il soit nécessaire de fournir une énergie plus élevée pour faire entrer en réaction le mélange énergétique Al/SnO₂-PAni. En revanche, il est difficile de dégager une explication entre les valeurs de sensibilités et la teneur massique en additif. Les résultats sont assez dispersés bien qu'ils soient bien tous au-dessus de 80 N.

Ces résultats de sensibilités à la friction pour l'introduction du PANi par le biais de composites SnO₂-PANi sont comparés à ceux rapportés lors de l'ajout pulvérulent de PANi (Chapitre 4). La **Figure 8** regroupe l'ensemble de ces résultats, de la même façon que précédemment pour l'étude de la sensibilité à la DES.

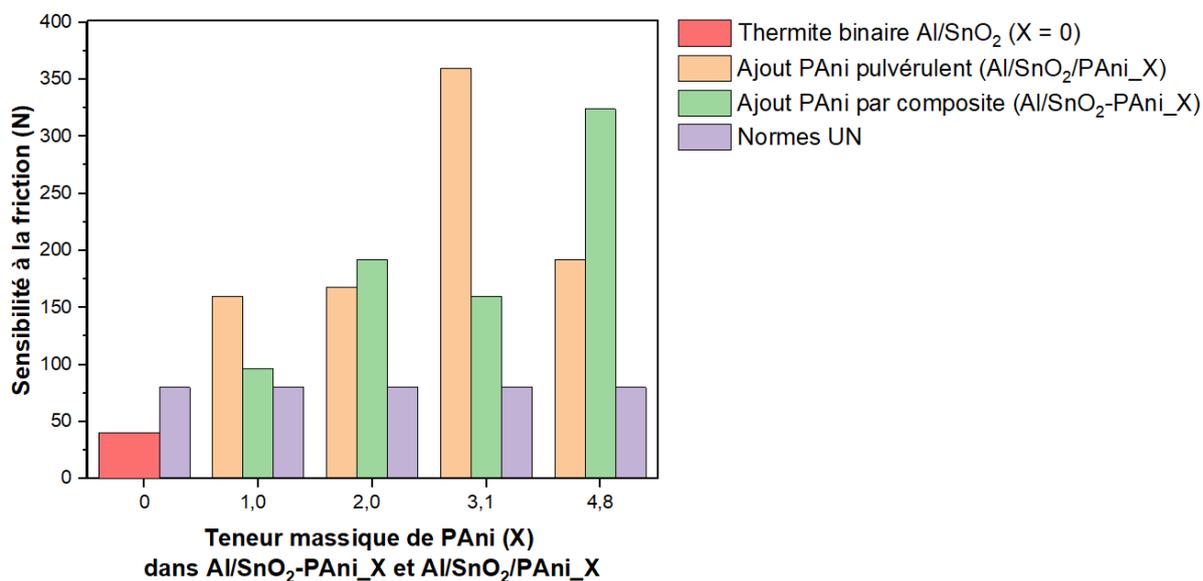


Figure 8 : Diagramme en barres de la sensibilité à la friction pour les deux systèmes enrichis en PANi : Al/SnO₂/PANi_X (Chapitre 4, ajout pulvérulent de PANi) et Al/SnO₂-PANi_X (ce chapitre, ajout de PANi par le composite SnO₂-PANi). La thermite binaire Al/SnO₂ est représentée ainsi que la norme internationale pour le transport sur routes de matières dangereuses (80 N) [10,12].

L'introduction dans le milieu énergétique de polyaniline, quel que soit le type d'ajout (pulvérulent ou par un composite), conduit à des valeurs supérieures à la composition binaire (40 N) mais également au-dessus de la norme internationale pour le transport (80 N) [10,12] : Les valeurs seuils sont comprises entre 160 et 360 N pour le système Al/SnO₂/PANi_X et entre 96 et 324 N pour Al/SnO₂-PANi_X. L'insertion de polyaniline que ce soit par un ajout pulvérulent ou via l'élaboration d'un composite est avantageux pour la désensibilisation par une remontée de seuil s'expliquant par les propriétés de lubrification du polymère [21-22].

Sensibilité à l'impact

La sensibilité à l'impact de la nanothermite binaire Al/SnO₂ est considérablement relevée avec l'ajout de polymère lorsque ce dernier est introduit dans le milieu énergétique via l'élaboration de composite SnO₂-PANi. Le seuil de sensibilité s'élève de 47,5 J pour la thermite sans polymère à supérieur à 100 J dès l'ajout de 1,0 % en masse de polymère dans la composition énergétique. Cette valeur seuil (> 100 J) est maintenue pour les différentes nanothermites quelle que soit la teneur massique de

polymère au sein de la nanothermite. Les valeurs étant supérieures à la gamme de valeurs de l'appareil, il n'est pas possible de suivre l'évolution de cette sensibilité. L'introduction de la PANi via l'élaboration de composites permet de formuler des compositions énergétiques insensibles à cette sollicitation [11,13] et pouvant être transportées selon la réglementation en vigueur [10-11]. Cet effet peut être expliqué par l'absorption d'une partie (ou de toute) l'énergie mécanique par le polymère polyaniline au cours du test. Dès lors, l'énergie résiduelle est insuffisante pour initier la réaction de combustion du mélange Al/SnO₂. C'est pourquoi, il faut apporter une plus grande énergie pour activer la matière énergétique.

Ces différentes valeurs de sensibilité peuvent être comparées aux résultats obtenus lors de l'ajout pulvérulent de PANi dans la nanothermite (Chapitre 4). L'ensemble des résultats de sensibilité à l'impact sont présentés dans la **Figure 9**.

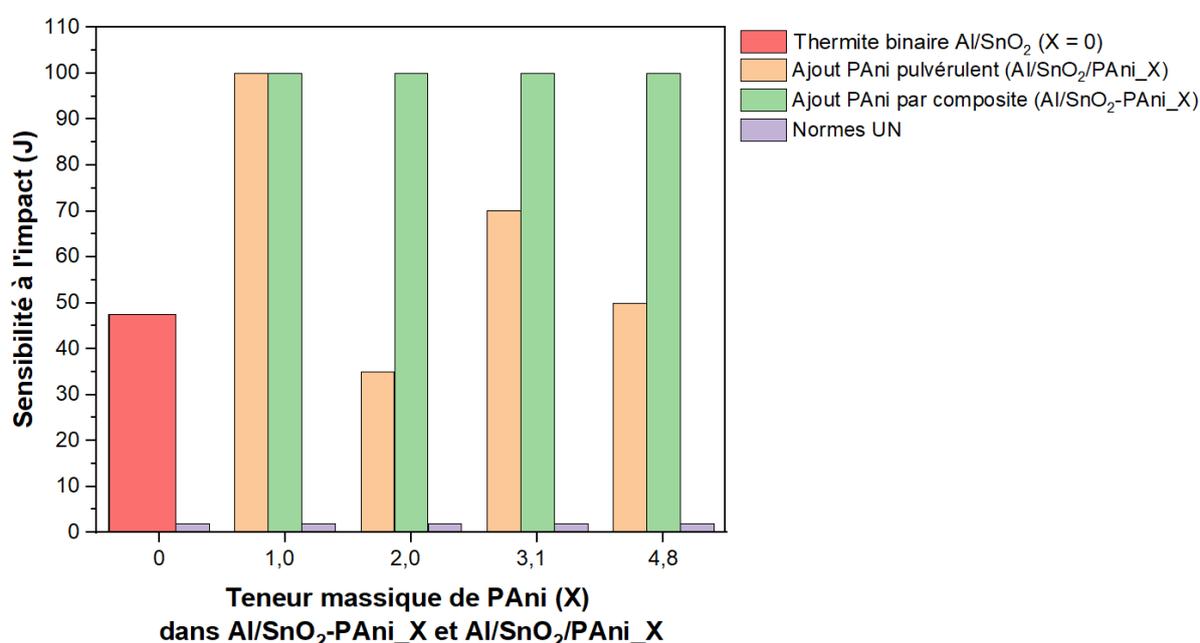


Figure 9 : Diagramme en barres de la sensibilité à l'impact pour les deux systèmes enrichis en PANi : Al/SnO₂/PAni_X (Chapitre 4, ajout pulvérulent de PANi) et Al/SnO₂-PAni_X (ce chapitre, ajout de PANi par le composite SnO₂-PAni). La thermite binaire Al/SnO₂ est représentée ainsi que la norme internationale pour le transport sur routes de matières dangereuses (2 J) [10-11].

Selon le mode d'introduction du polymère au sein de la nanothermite, par un ajout pulvérulent ou via un composite SnO₂-PAni, les résultats de sensibilités à l'impact divergent (**Figure 9**). Une complète désensibilisation à l'impact est notée pour le système Al/SnO₂-PAni_X préparé à partir des composites SnO₂-PAni_X. Au contraire, lorsque le polymère est introduit de manière pulvérulente (Al/SnO₂/PAni_X) les résultats à l'impact sont très disparates bien qu'ils restent au-delà des normes de sécurité. Il semble que la distribution du polymère au sein de la composition énergétique soit un paramètre expérimental important pour expliquer les différences de valeurs de seuil de sensibilité. Comme montré par la **Figure 7 B**, une faible homogénéité du PANi dans la nanothermite est relevée

pour le mélange à base de polyaniline pulvérulente. D'après les hypothèses formulées dans le Chapitre 4, les larges agrégats de polymère présentent une mauvaise dissipation thermique (par de faibles propriétés thermiques de la part de la polyaniline [23-25] par rapport aux autres composants de la nanothermite [26-30]) ce qui conduit à un échauffement localisé et, de ce fait, à l'allumage de ces compositions énergétiques. Lorsque le polymère est introduit via l'élaboration d'un composite SnO₂-PAni, le polymère PAni est mieux réparti dans le matériau énergétique permettant d'éviter la formation d'importants agrégats pouvant aisément accumuler de la chaleur après sollicitation. Par conséquent, des valeurs de sensibilités à l'impact plus intéressantes sont obtenues lors de l'ajout de polymère structuré avec l'oxyde.

I.4. Réactivité des nanothermites Al/SnO₂-PAni_X

Réactivité en milieu non confiné

Dans un premier temps, la réactivité des compositions Al/SnO₂-PAni_X est étudiée en milieu ouvert à l'aide d'un allumage optique.

La thermite de référence (sans polymère) est intégrée à la **Figure 10 a** dans un but de comparaison concernant l'apport du polymère au niveau de la réactivité. La combustion est complète et s'effectue rapidement.

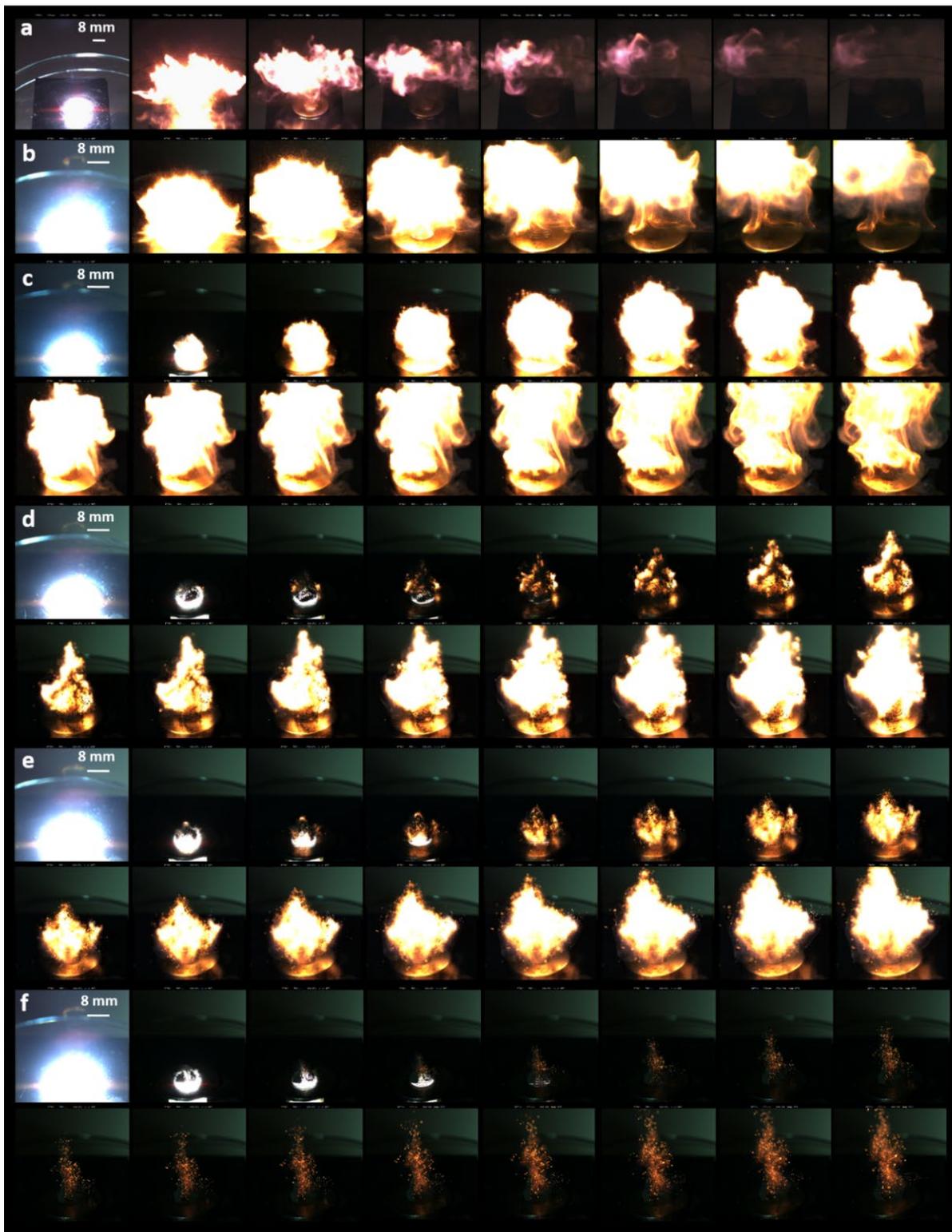


Figure 10 : Images de combustion par allumage optique des mélanges énergétiques : (a) Al/SnO₂, (b) Al/SnO₂-PANI_{1,0}, (c) Al/SnO₂-PANI_{2,0}, (d) Al/SnO₂-PANI_{2,7}, (e) Al/SnO₂-PANI_{3,1}, et (f) Al/SnO₂-PANI_{4,8}. L'intervalle de temps entre chaque image est de 0,5 ms.

Les différentes compositions Al/SnO₂-PANI_X peuvent être activées par l'utilisation d'un flash optique. Il est à souligner que pour le taux le plus haut de polymère dans la nanothermite, des projections de réactifs n'ayant pas réagi sont observées signifiant que cette réaction de combustion est incomplète.

L'étude des séquences d'images de combustion met en évidence l'influence négative du polymère sur la réaction de combustion de la composition énergétique. Plus la teneur massique de PANi augmente au sein du mélange, plus la réaction d'aluminothermie se dégrade jusqu'à conduire à une quasi-extinction de la réaction pour un taux de PANi de l'ordre de 5 % en masse (**Figure 10 f**). Pour des taux intermédiaires (1,0 à 3,1 % en masse de PANi) la gerbe de particules incandescentes qui se forme suite au déclenchement du flash optique (2nde image **Figure 10 a à e**) est beaucoup moins intense et vive au fur et à mesure que le pourcentage de PANi augmente. De plus, l'aspect de la réaction de combustion est modifié avec l'introduction du polymère. De larges flammes sont observées pour la combustion de la nanothermite binaire (**Figure 10 a**) et les compositions à faibles teneurs massiques de PANi (1,0 à 2,7 %, **Figure 10 b à d**). Elles s'accompagnent d'un bruit sourd qui s'étouffe progressivement selon la teneur en polymère. Pour la combustion de la nanothermite à 3,1 % en masse de PANi (**Figure 10 e**), une flamme est visualisée et des crépitements sont entendus correspondant à une succession de départs en combustion. Ainsi, à faible taux massique, la polyaniline aura tendance à avoir un rôle de barrière thermique, en raison de ses propriétés isolantes d'un point de vue thermique [23-24], qui freinera la diffusion de la chaleur au sein du mélange et donc ralentira le déplacement du front de combustion. À taux élevé, le polymère conduira à une extinction de la réaction d'aluminothermie. Son rôle est d'autant plus efficace qu'il est réparti de façon uniforme dans l'ensemble du matériau énergétique Al/SnO₂-PANi.

Une analyse DSC sur les échantillons Al/SnO₂ et Al/SnO₂-PANi_4,8 est montrée à la **Figure 11**.

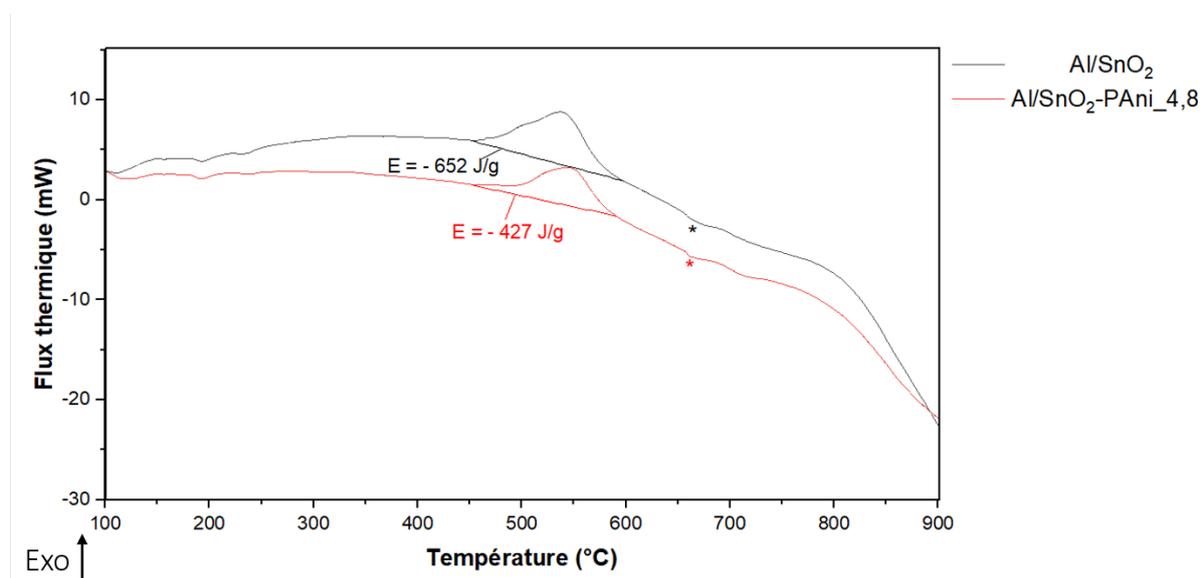


Figure 11 : Courbes d'analyses DSC (en creusets ouverts) pour la composition binaire Al/SnO₂ et une composition enrichie en PANi (Al/SnO₂-PANi_4,8). L'annotation « * » permet de caractériser l'endotherme lié à la fusion de l'aluminium.

Les deux signaux peuvent être décrits avec un pic exothermique aux alentours de 400 – 600 °C suivi d'un pic endothermique de faible intensité vers 650 – 670 °C. Le premier pic est représentatif de

l'énergie libérée lors de la réaction de combustion [31-32] alors que le second pic représente la fusion du métal aluminium ($T_f = 660\text{ °C}$). À partir des aires des pics exothermiques, il apparaît très nettement que l'énergie libérée lors des réactions d'aluminothermie est impactée par la présence du polymère. Alors que l'énergie libérée pour la composition binaire est déterminée équivalente à -652 J/g , elle chute à -427 J/g avec $4,80\%$ en masse de PANi au sein du mélange. Pour rappel, la dégradation endothermique du polymère polyaniline a lieu dans un domaine de température ($300 - 600\text{ °C}$, **Figure 1**) similaire à celui mentionné ici concernant la réaction endothermique de la formulation Al/SnO₂ ($450 - 600\text{ °C}$, **Figure 11**). La simultanéité de ces deux réactions permet d'expliquer le phénomène thermique observé pour le mélange enrichi en polyaniline (Al/SnO₂-PANi_{4,8}). De plus, toujours concernant ce pic exothermique, la composition enrichie en polymère présente une température de crête plus élevée ($T = 546\text{ °C}$) que pour la thermitte binaire ($T = 540\text{ °C}$).

Les durées de combustions sont déterminées à partir des enregistrements vidéo complets de combustion. Le **Tableau 3** rassemble les durées de combustion de ce système Al/SnO₂-PANi ainsi que les durées de combustion du système Al/SnO₂/PANi auquel le polymère polyaniline a été ajouté comme troisième composant (Chapitre 4). La nanothermite binaire Al/SnO₂ est également intégrée au **Tableau 3**, selon une teneur massique $X = 0$.

Tableau 3 : Effet de la teneur massique de la polyaniline (X) sur les durées de combustion des nanothermites Al/SnO₂-PANi_X, lorsque le polymère est introduit dans le mélange énergétique via l'élaboration d'un composite SnO₂-PANi. Les durées de combustion du système Al/SnO₂/PANi_X, où le polymère est ajouté de manière pulvérulente (Chapitre 4), et de la nanothermite binaire Al/SnO₂ (teneur massique $X = 0$) sont également indiquées. Une incertitude de $\pm 0,1\text{ ms}$ est à noter sur les différentes valeurs de durées de combustions de Al/SnO₂ et Al/SnO₂/PANi_X. L'incertitude est de $\pm 1,0\text{ ms}$ pour les compositions Al/SnO₂-PANi_X.

Teneur massique PANi (X) dans les nanothermites	0	1,0	2,0	2,7	3,1	4,8
Durée de combustion Al/SnO ₂ -PANi _X (ms)	3,4	8,8	23,1	53,4	60,9	68,5
Durée de combustion Al/SnO ₂ /PANi _X (ms)	3,4	3,9	4,7	5,2	5,3	9,5

Alors que la thermitte binaire brûle très rapidement ($3,4 \pm 0,1\text{ ms}$), les durées de réaction s'allongent de manière non négligeable avec l'augmentation de la teneur massique de polymère (**Tableau 3**). Dès l'introduction du polymère par le biais de composites SnO₂-PANi, la durée de combustion d'Al/SnO₂-PANi_{1,0} est augmentée ($8,8 \pm 1,0\text{ ms}$) par rapport à la thermitte de référence ($3,4 \pm 0,1\text{ ms}$). L'élévation de la teneur massique en polymère entraîne des durées de combustion plus longues ; plus de 60 ms sont nécessaires pour les combustions complètes des compositions Al/SnO₂-PANi_{3,1} et Al/SnO₂-PANi_{4,8}. L'ajout de PANi de manière pulvérulente impacte également les durées de combustion lors

de l'augmentation de la teneur massique en polyaniline dans la composition énergétique (détaillé dans le Chapitre 4). Ainsi, la polyaniline présente un effet négatif sur la réactivité des nanothermites en raison de propriétés thermiques isolantes [23-24], et ceci quel que soit son mode d'introduction dans le milieu énergétique. De manière plus précise, les durées de combustion sont très différentes pour une même teneur massique de PANi selon la voie d'introduction de l'additif choisi : les combustions des nanothermites Al/SnO₂/PANi_X sont plus courtes que celles des nanothermites Al/SnO₂-PANi_X et ceci quel que soit le taux de polymère. Par exemple, pour 4,8 % en masse de PANi la durée de la combustion de la nanothermite préparée à partir du composite SnO₂-PANi est sept fois plus importante ($68,5 \pm 1,0$ ms) que pour un ajout pulvérulent de PANi ($9,5 \pm 0,1$ ms). La structuration du polymère avec l'oxyde est un obstacle à la propagation du front de combustion car dès lors le polymère isolant thermique est présent en tout point du mélange énergétique ternaire. Il semble que dans le cas de l'ajout de PANi de façon pulvérulente les faibles propriétés de conduction thermique du polymère impactent moins les propriétés réactives de la nanothermite, probablement en raison de nombreux contacts aluminium-oxyde conservés dans le milieu énergétique qui permettent de maintenir une certaine réactivité.

La **Figure 12** rassemble les analyses DSC réalisées sur la composition nanothermite Al/SnO₂ et celles enrichies en PANi, par un ajout pulvérulent et via le composite SnO₂-PANi, selon une même teneur massique de 4,8 %.

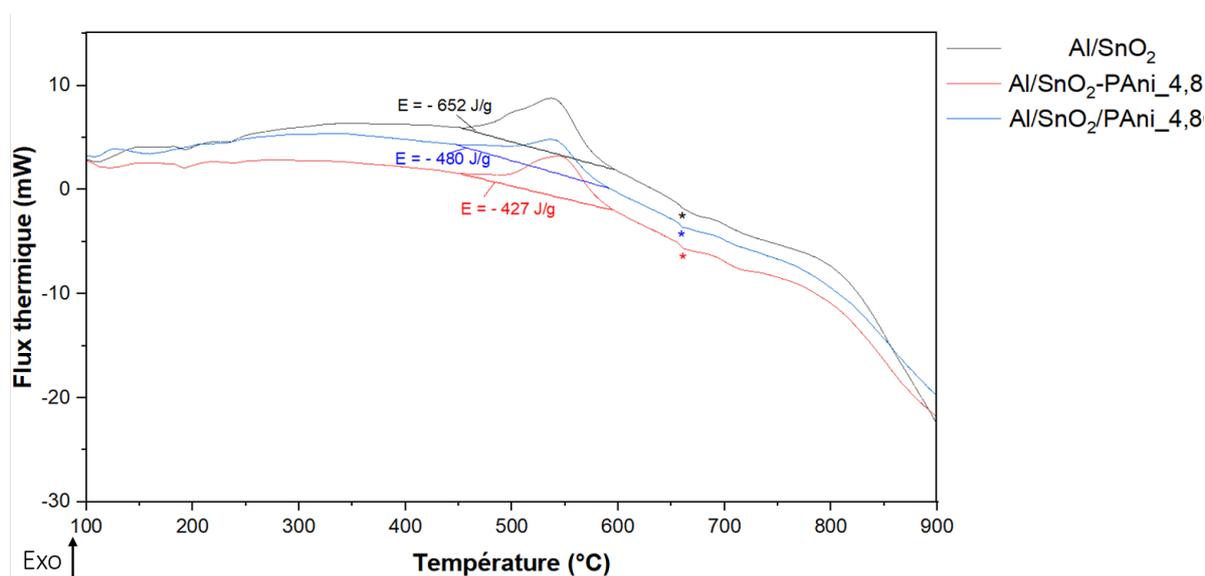


Figure 12 : Courbes d'analyses DSC (en creusets ouverts) pour les compositions Al/SnO₂, Al/SnO₂-PANi_{4,8} et Al/SnO₂/PANi_{4,8}. L'annotation « * » permet de caractériser l'endotherme lié à la fusion de l'aluminium.

D'après la **Figure 12**, lors de l'introduction du polymère les énergies libérées sont plus faibles que pour la réaction de la thermite sans polymère ($E = -652$ J/g), et ceci quel que soit le mode d'introduction de la polyaniline ; l'énergie libérée est de -460 J/g pour l'introduction pulvérulente et -427 J/g par l'élaboration du composite SnO₂-PANi. Il s'avère que quand le polymère est lié à l'oxyde comme dans

le cas du composite (Al/SnO₂-PAni_{4,8}), son impact sur la réactivité (temps de réaction/énergie libérée) est particulièrement marqué car la polyaniline est présente en tout point du mélange. Le polymère, par ses propriétés thermiques isolantes [23-25], ne permet pas une bonne conduction de chaleur ce qui explique les propriétés réactives réduites. Au contraire, si le polymère est ajouté de façon pulvérulente (Al/SnO₂/PAni_{4,8}), l'inhomogénéité du mélange rend tout à fait possible l'obtention d'une réaction typique de la thermité binaire Al/SnO₂ car en certains endroits du mélange l'absence de polyaniline est observée.

Réactivité en milieu confiné

Les propriétés réactives du système Al/SnO₂-PAni_X sont ensuite étudiées en milieu confiné à partir de combustion en tubes. Pour cette configuration en milieu confiné, nécessitant une quantité non négligeable de matière, une seule composition Al/SnO₂-PAni_X est approfondie, à savoir celle contenant 2,0 % en masse de polyaniline dans la nanothermite (soit 2,9 % dans le composite SnO₂-PAni). Il s'agit de la composition montrant un relèvement de seuil à la décharge électrostatique de 47,27 mJ (deux fois au-dessus de la capacité de décharge du corps humain estimée à 20 mJ [14-17]).

Lors de l'étude de réactivité en milieu ouvert (décrite précédemment), la façon dont est introduit le polymère conducteur impacte la réactivité. Afin de déterminer si des résultats similaires sont obtenus en milieu fermé, l'analyse de la composition Al/SnO₂-PAni_{2,0} est complétée par une comparaison avec la thermité binaire Al/SnO₂ et avec la composition où la polyaniline est ajoutée de manière pulvérulente Al/SnO₂/PAni_{2,0}.

Le remplissage des tubes s'effectue par des ajouts réguliers de matière énergétique (~ 50 mg) et sans tassement (expliqué au Chapitre 3). Les densités de chargement sont de 0,657 g/cm³, 0,541 g/cm³ et 0,745 g/cm³, respectivement, pour Al/SnO₂, Al/SnO₂/PAni_{2,0} et Al/SnO₂-PAni_{2,0} soit 13,6, 11,5 et 15,8 % de leurs densités maximales théoriques.

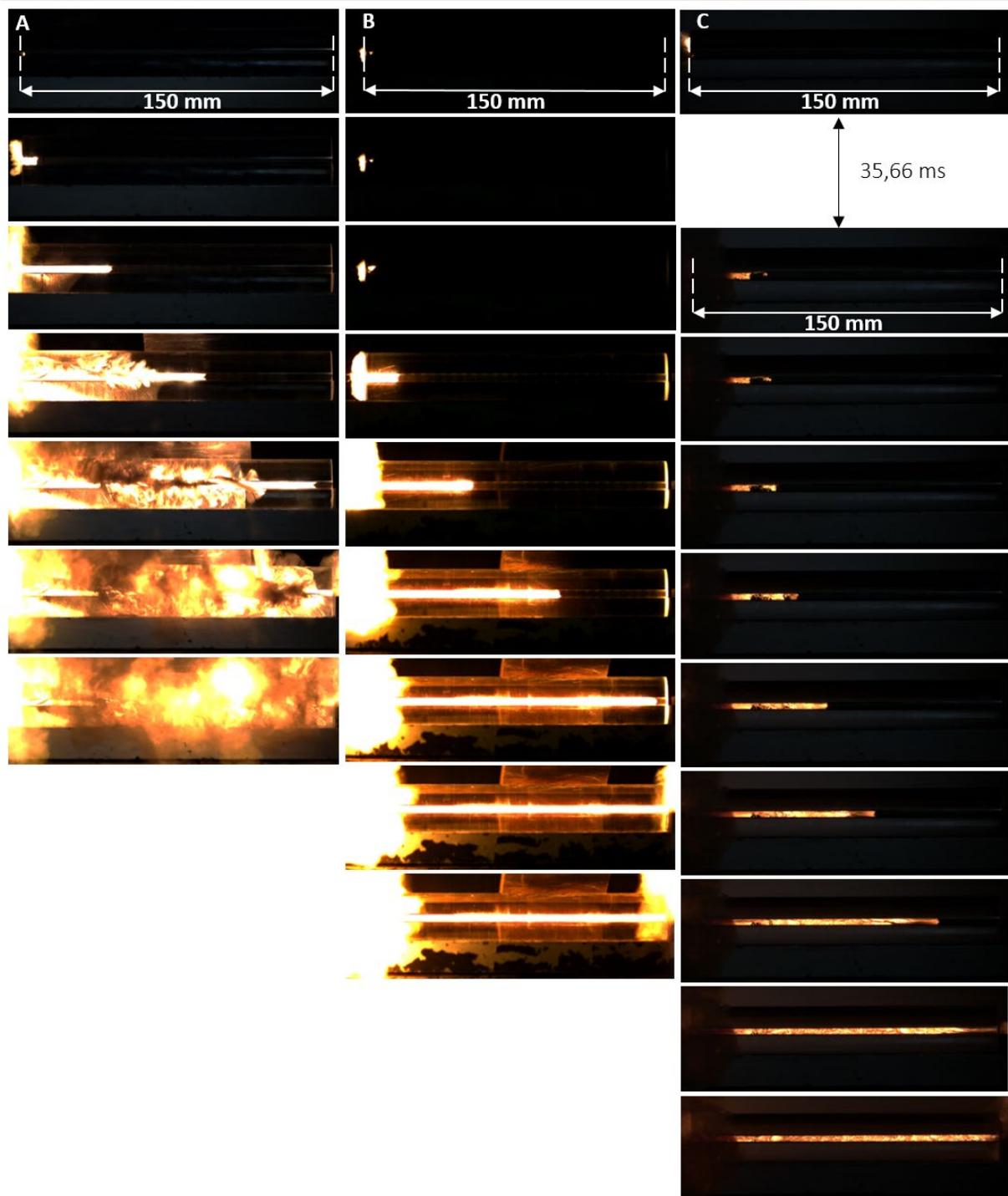


Figure 13 : Images extraites des films de combustion des nanothermites binaires Al/SnO_2 en A et enrichies en polymère : B pour le système $Al/SnO_2/PANI_{2,0}$ (ajout PANi pulvérulent) et C pour $Al/SnO_2-PANI_{2,0}$ (ajout PANi composite). Les images de combustion de la nanothermite binaire Al/SnO_2 sont ajoutées en A à titre de comparaison. L'intervalle de temps entre chaque image est de 0,06 ms

D'après la **Figure 13**, la présence de polymère dans le mélange énergétique modifie notablement le comportement réactif de la thermite binaire qui présente pour sa part une combustion rapide (**Figure 13 A**).

- L'allumage des compositions est impacté par la présence du polymère. Alors que l'insertion pulvérulente de polymère ne retarde que très légèrement le départ en combustion (**Figure 13 B**), un important retard est enregistré lorsque le polymère est ajouté via le composite SnO₂-PAni, estimé à 35,66 ms (**Figure 13 C**). L'organisation du polymère au sein de la nanothermite peut expliquer cette différence. Par un ajout pulvérulent, le polymère est réparti de manière non-homogène (**Figure 7 B**) permettant à la réaction « classique » d'Al/SnO₂ d'avoir lieu, d'où un allumage aisé. L'ajout de composite donne accès à un agencement plus homogène entre l'additif et la nanothermite (**Figure 7 C**), ce qui entraîne, en raison des propriétés thermiques isolantes de la polyaniline [23-25], un retard à l'allumage (la PAni jouant un rôle de barrière thermique dans ce cas).
- La propagation de la combustion est également affectée par la polyaniline. Un ralentissement de l'avancée du front de combustion est noté quel que soit le moyen d'ajouter l'additif polyaniline. La faible conduction thermique (0,5 – 0,6 W/m.K [23]) couplée à une basse diffusivité thermique (10⁻³ cm²/s [24-25]) de la part du PAni ralentit la progression du front de combustion au cours du temps.

À partir des images de combustion (**Figure 13**), les vitesses de combustion des différents systèmes énergétiques ont été déterminées suivant l'avancée du front de combustion en fonction du temps. Les vitesses sont calculées au milieu du tube (65 – 135 mm) où la propagation du front de combustion en fonction du temps est constante (**Figure 14**).

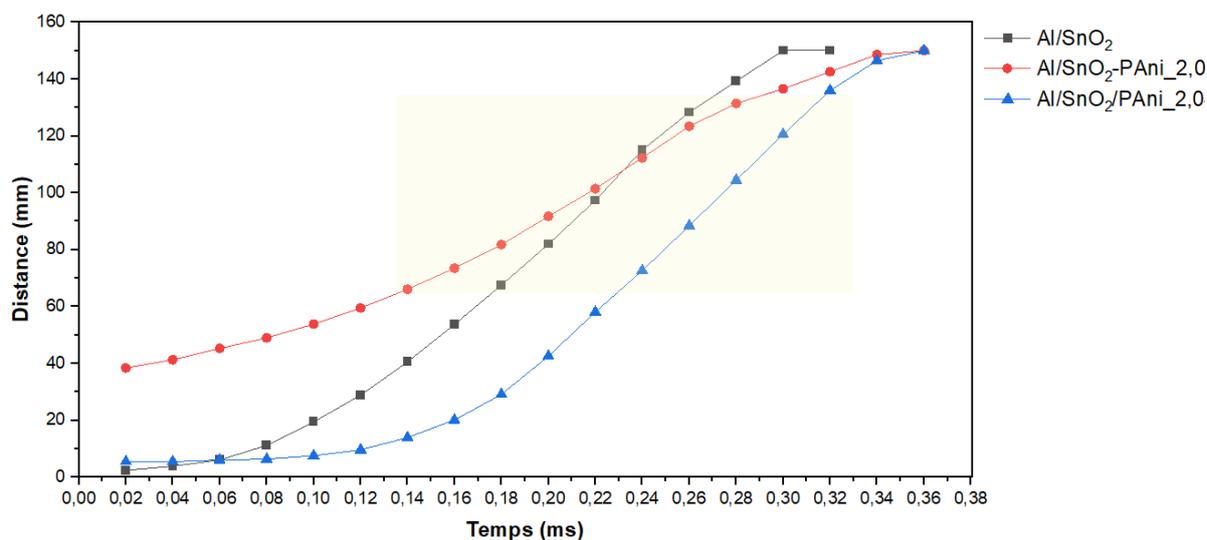


Figure 14 : Évolution du front de combustion sur l'ensemble du tube (distance parcourue dans le tube en fonction du temps de combustion) pour trois compositions nanothermites : Al/SnO₂, Al/SnO₂/PAni_2,0 et Al/SnO₂-PAni_2,0.

Alors que la composition énergétique binaire Al/SnO₂ présente une vitesse de 798 ± 73 m/s, les deux compositions enrichies en polyaniline montrent des vitesses inférieures. Pour la formulation énergétique Al/SnO₂ avec un ajout pulvérulent de PAni (Al/SnO₂/PAni_2,0), la vitesse est calculée

équivalente à 779 ± 17 m/s soit une baisse de l'ordre de 2 %. Concernant le système énergétique Al/SnO₂ enrichi en PANi via l'élaboration du composite SnO₂-PANi (Al/SnO₂-PANi_2,0), la vitesse de combustion est plus fortement impactée pour s'établir à $483 \text{ m/s} \pm 73 \text{ m/s}$ (- 39 %). Ces données corroborent pleinement les résultats précédents à savoir que le polymère polyaniline, matière non énergétique d'un point de vue pyrotechnique, impacte négativement le comportement réactif du système thermité dans lequel il est ajouté. Toutefois, pour le système Al/SnO₂/PANi_2,0, le comportement réactif reste assez proche de celui de la thermité de référence. Ceci peut s'expliquer par la faible dispersion du polymère dans le milieu énergétique comme démontré en **Figure 7 B**. L'aluminium et l'oxyde SnO₂ peuvent réagir aisément ensemble comme lors d'une réaction « classique » d'aluminothermie, en raison d'un grand nombre de points de contacts entre eux. Pour le système Al/SnO₂-PANi_2,0, la réaction interfaciale entre l'aluminium et l'oxyde est fortement limitée par le polymère qui recouvre les particules de SnO₂ (**Figure 7 C**).

Enfin comme observé à la **Figure 13**, les systèmes avec ajout de polyaniline, quelque soit la façon de procéder (pulvérulent, composite), montre une luminosité moins intense comparée au système thermité binaire Al/SnO₂. La signature lumineuse de deux des systèmes, Al/SnO₂ et Al/SnO₂-PANi_2,0, est montrée en **Figure 15**.

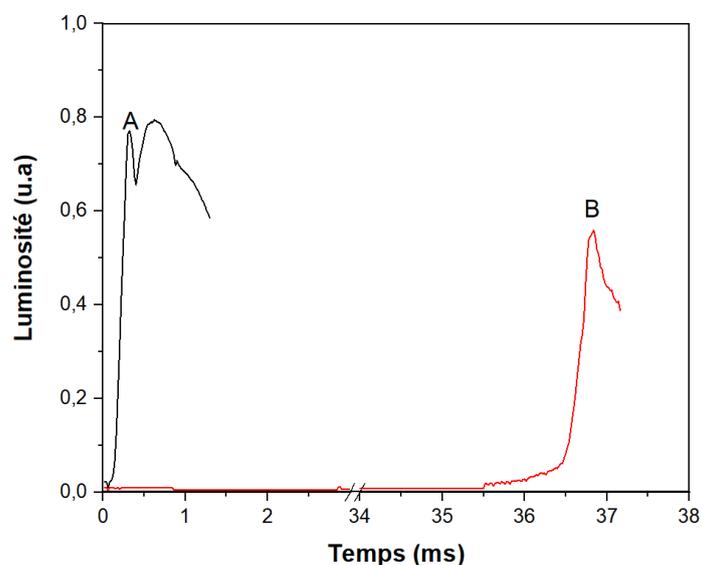


Figure 15 : Luminosité des compositions thermités Al/SnO₂-PANi_2,0 (B) et Al/SnO₂ (donnée à titre de comparaison en A) en fonction du temps.

Alors que le maximum de luminosité est déterminé à 0,77 pour le système sans PANi (**Figure 15 A**), celui-ci chute de l'ordre de 30 % pour s'établir à 0,55 - après un important retard à l'allumage (35,66 ms) - avec l'ajout de polymère (**Figure 15 B**). Ainsi, la luminosité est diminuée de 30 % par rapport à celle de la réaction d'aluminothermie classique (sans polymère).

1.5. Conclusion intermédiaire

La polyaniline a été introduite dans le mélange énergétique via l'élaboration de composites oxyde-polymère. Les caractérisations physico-chimiques menées sur les composites SnO₂-PAni ont montré une distribution homogène du polymère, liant les particules d'oxyde entre elles. L'effet de la teneur massique du polymère dans le composite SnO₂-PAni (entre 1 et 7 %) a permis de proposer une large gamme de composites dont la conductivité électrique varie de $6,20 \times 10^{-5}$ S/cm à $2,75 \times 10^{-2}$ S/cm.

Ces composites conducteurs électriques, mélangés avec l'aluminium pour former la nanothermite, permettent de relever la valeur seuil de sensibilité à la décharge électrostatique des compositions énergétiques dès l'introduction de faibles quantités de polymère (DES = 47,27 mJ pour 2 % en masse de PAni). Il s'agit d'un important relèvement du seuil à la DES pour une très faible quantité de polymère. La répartition de la polyaniline dans le milieu énergétique étant homogène, un réseau conducteur continu se crée en tout point du milieu facilitant la dissipation des charges. Ainsi, peu d'additif conducteur est nécessaire pour obtenir un relèvement de seuil à la décharge électrostatique. Concernant les sollicitations mécaniques, l'ajout de PAni via le composite SnO₂-PAni permet de relever les valeurs seuils de sensibilité à l'impact (> 100 J) et à la friction (comprises entre 96 et 324 N) par rapport à la thermitte binaire (impact = 47,5 J et friction = 40 N).

Enfin, concernant la réactivité, l'ajout de polyaniline dans la composition énergétique Al/SnO₂ dégrade la réactivité du système que ce soit en milieu ouvert ou fermé. Ce résultat est la conséquence des propriétés thermiques « faibles » (conductivité, diffusivité thermique...) du polymère qui agit comme une barrière thermique et, de ce fait, retarde la propagation du front de combustion. Malgré un retard à l'allumage, une intéressante vitesse de réactivité de l'ordre de 483 ± 73 m/s est enregistrée bien qu'elle soit inférieure, d'environ 39 %, à la thermitte binaire Al/SnO₂ mesurée à 798 ± 73 m/s.

II. Ajout de polypyrrole à partir de composites

Cette seconde partie est consacrée à l'ajout du polypyrrole dans le milieu énergétique Al/SnO₂ par l'intermédiaire de composites oxyde d'étain (IV) – polypyrrole (SnO₂-PPy) élaborés avant le mélange avec le métal aluminium. Pour l'ensemble de cette partie, le dioxyde d'étain sélectionné est celui du fournisseur Alfa Aesar soit le SnO₂ AA présenté au Chapitre 3. Comme évoqué dans la première partie de ce Chapitre 5, le choix de l'élaboration d'un composite entre l'aluminium et le polymère a été écarté à cause de la faible stabilité chimique de l'aluminium [1].

II.1. Protocole de synthèse du composite SnO₂-PPy_X

Les composites SnO₂-PPy sont élaborés à partir de la même synthèse employée pour les nanotubes de polypyrrole (Chapitre 4). Pour rappel, cette synthèse de Sapurina et *al.* [33] permet d'obtenir des nanotubes bien définis et à haute surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 68 \text{ m}^2/\text{g}$). La polymérisation du pyrrole (C₄H₅N) est réalisée à froid en présence de chlorure de fer (III) hexahydraté (FeCl₃·6H₂O) et de méthylorange (MO, C₁₄H₁₄N₃NaO₃S). Les rapports molaires [chlorure de fer (III) hexahydraté]/[pyrrole] et [méthylorange]/[pyrrole] sont définis respectivement à 1 et 0,05.

Le dioxyde d'étain est ajouté lors de la polymérisation du pyrrole. Afin de proposer des composites SnO₂-PPy à structures différentes, l'introduction du matériau SnO₂ est effectuée à différents temps pendant le processus de polymérisation à savoir, au début de la polymérisation (t = 0 h) après une heure de polymérisation (t = 1 h) et en fin de procédé, soit après 24 heures (t = 24 h). Le **Tableau 4** détaille le protocole expérimental suivi.

Tableau 4 : Protocole expérimental des composites SnO₂-PPy pour différents temps d'introductions du dioxyde d'étain (t = 0 h, 1 h et 24 h). Pour plus de clarté des abréviations sont employées : min pour minutes, h pour heures, MO pour méthylorange.

Temps d'introduction du SnO ₂	t = 0 h	t = 1 h	t = 24 h
Étapes de synthèse			
Étape 1 : Préparation de la solution de chlorure de fer (III) hexahydraté	Dans un ballon de 500 mL, 0,5632 g de FeCl ₃ ·H ₂ O est dissout dans 125 mL d'H ₂ O durant 30 min à la température de 5 °C.		
Étape 2 : Préparation de la solution de pyrrole	Dans un ballon de 250 mL, 0,1441 mL de pyrrole est ajouté à 25 mL d'H ₂ O. Le mélange est agité durant 5 min à faible température (5 °C).		

Étape 3 : Ajout du MO à la solution de pyrrole	0,0341 g de MO et 100 mL d'H ₂ O sont ajoutés à cette solution de pyrrole.	0,0341 g de MO et 50 mL d'H ₂ O sont ajoutés à cette solution de pyrrole.	
	Après 30 secondes d'ultrasons pour dissoudre le MO, le mélange réactionnel est agité pendant 30 min à froid.		
	0,5 g de SnO₂ AA est ajouté et est ensuite agité pendant 5 min.		
Étape 4 : Mélanges des solutions	La solution de chlorure de fer (III) est introduite dans le ballon contenant la solution de monomère/MO (et SnO ₂ pour T = 0 h).		
Étape 5 : Agitation	Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à 5 °C.		
Étape 6 : Mise au repos pour la croissance des nanotubes de PPy.		Dans un ballon de 100 mL, 0,5 g de SnO₂ est dispersé dans 50 mL d'H₂O. Le mélange est passé aux ultrasons pendant 5 min et est agité pendant 1 h.	
	L'agitation est arrêtée et le milieu réactionnel est mis au repos pour 24 h, toujours à 5 °C.	La solution de SnO₂ est introduite dans le milieu réactionnel et 30 min d'agitation vive sont effectuées. Puis l'agitation est arrêtée et le milieu réactionnel est mis au repos pour 24 h, toujours à 5 °C.	L'agitation est arrêtée et le milieu réactionnel est mis au repos pour 24 h, toujours à 5 °C.
			0,5 g de SnO₂ AA est ajouté. Un processus de forte agitation est mis en place : 5 min d'agitation, 3 min d'ultrasons, 1 h d'agitation, 10 min d'ultrasons et 5 min d'agitation.

<p>Étape 7 : <i>Récupération des composites</i></p>	<p>Les composites SnO₂-PAni sont récupérés par centrifugation (4500 rpm, 4 minutes). Les produits sont lavés avec une solution de 50 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) puis deux fois à l'éthanol.</p>
<p>Étape 8 : <i>Séchage</i></p>	<p>Les composites sont séchés à 80 °C sous vide durant une nuit.</p>

Le taux de polymère a été modulé pour les trois temps d'introduction de l'oxyde afin de disposer de composites ayant une large gamme en taux d'additif (entre 1 et 15 % en masse de PPy). Pour plus de clarté, les composites SnO₂-PPy et les nanothermites résultantes de ces composites seront nommés selon le temps d'introduction : l'alphabet latin en majuscule est choisi pour t = 0 h, l'alphabet latin en minuscule pour t = 1 h et enfin pour t = 24 h c'est l'alphabet grec qui est préféré.

II.2. Caractérisations des composites SnO₂-PPy_X

Les composites SnO₂-PPy élaborés à t = 0 h, t = 1 h et t = 24 h ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisations. Pour faciliter le suivi, un seul composite à chaque temps d'introduction sera détaillé dans cette partie à savoir, SnO₂-PPy-A, SnO₂-PPy-a et SnO₂-PPy-α. Ces trois composites donneront des indications sur l'influence du temps d'introduction de SnO₂ sur la structuration du composite SnO₂-PPy. Les caractérisations des autres composites à différentes teneurs massique de PPy sont disponibles en Annexe 3.

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les différents composites SnO₂-PPy afin de déterminer le pourcentage massique du polymère (**Figure 16**).

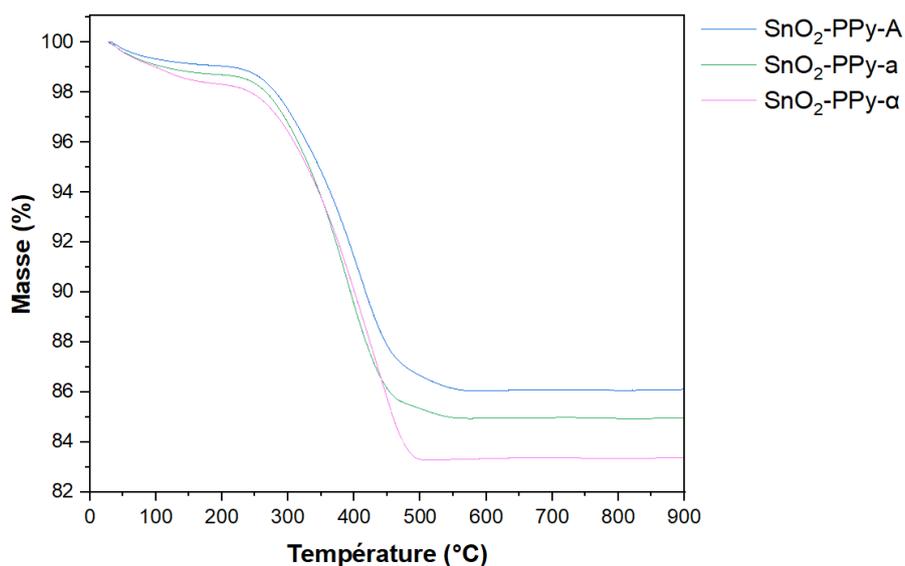


Figure 16 : Courbes thermogravimétriques des composites SnO₂-PPy sous air entre 25 et 900 °C.

D'après la **Figure 16**, deux pertes en masse sont notées pour chaque composé SnO₂-PPy. La première perte en masse, entre 25 et 200 °C, correspond à l'élimination de l'eau et de solvant (éthanol) en surface de l'échantillon ; elles sont inférieures à 2 % en masse, à savoir égales à 0,9 % pour SnO₂-PPy-A, 1,3 % pour SnO₂-PPy-a et 1,7 % pour SnO₂-PPy-α. La seconde perte en masse a lieu entre 200 et 600 °C et correspond à la décomposition du polypyrrole [34]. Au-delà de 600 °C, plus aucune perte en masse n'est observée et le résidu est identifié comme étant l'oxyde d'étain SnO₂ [5]. Ainsi, les composites SnO₂-PPy-A, SnO₂-PPy-a, SnO₂-PPy-α présentent des teneurs massiques en PPy égales, respectivement, à 12,9 %, 13,7 % et 14,9 %. Cette caractérisation thermogravimétrique a été effectuée sur tous les composites SnO₂-PPy à différents temps d'introduction du SnO₂ selon des teneurs massiques allant de 1 à 15 % en PPy (Annexe 3). La **Figure 17** récapitule les noms des composites SnO₂-PPy selon le temps d'introduction (t = 0, 1 ou 24 h) et leur teneur massique en polymère.

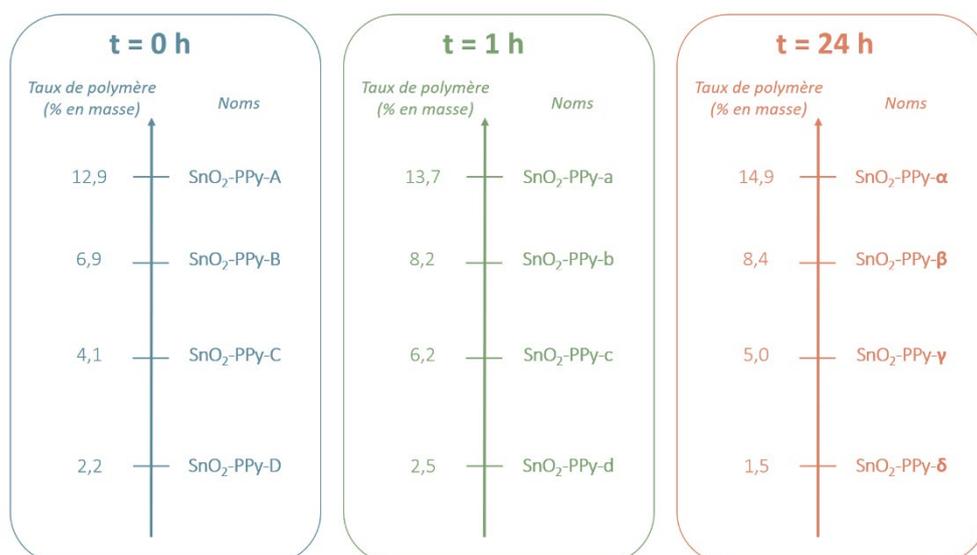


Figure 17 : Récapitulatif de la notation des composites SnO₂-PPy en fonction de la teneur massique en polymère et du temps d'introduction de l'oxyde SnO₂ durant la polymérisation du pyrrole.

L'identification chimique des composites a été réalisée par des analyses en spectroscopie IRTF (**Figure 18**).

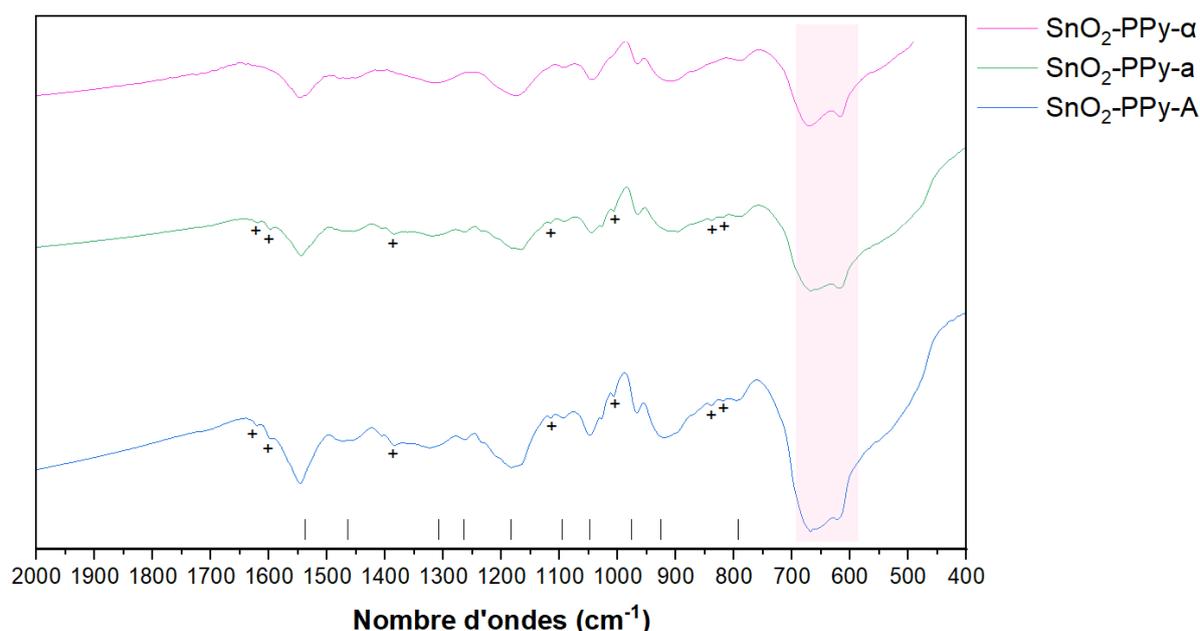


Figure 18 : Spectres IRTF des composites SnO₂-PPy. Les bandes d'absorption correspondant au PPy sont identifiées par les traits verticaux. Les annotations "+" sur les spectres se rapportent au méthylorange. L'encadré rose fait référence aux bandes d'absorption du SnO₂.

Les spectres d'absorptions montrent les bandes d'absorption correspondant à la fois au polypyrrole et au dioxyde d'étain. D'après la littérature [35-36], le polypyrrole est identifié par les bandes d'absorption à 1545 cm⁻¹ (vibration de déformation C-C, cycle pyrrole), 1470 cm⁻¹ (vibration d'élongation C-N, cycle pyrrole), 1315 cm⁻¹ (vibration de déformation C-H/C-N), 1263 cm⁻¹ (vibration de déformation C-H/C-N), 1170 cm⁻¹ (vibration d'élongation C-H/C-N, cycle pyrrole), 1092 cm⁻¹

(vibration de déformation N-H⁺) et 1050 cm⁻¹ (vibration de déformation C-H/N-H). À plus faibles nombres d'ondes, inférieur à 1000 cm⁻¹, des bandes d'absorption correspondant aux liaisons C-H et C-C des cycles aromatiques du polymère sont identifiées. Les différentes bandes d'absorption peuvent être attribuées à la forme protonée du polymère (1545 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹, 1092 cm⁻¹). En revanche, une bande d'absorption caractéristique du polypyrrole sous sa forme déprotonée est observée à 1470 cm⁻¹. Concernant le dioxyde d'étain, deux bandes d'absorption à 669 cm⁻¹ et 620 cm⁻¹ caractérisent les vibrations d'élongation de la liaison Sn-O [8]. Il est à signaler que le méthylorange est observé sur les spectres infrarouges des composites SnO₂-PPy-A et SnO₂-PPy-a, à savoir lorsque l'oxyde d'étain (IV) est ajouté en début de polymérisation (0 et 1 h), et ceci malgré les lavages acides et à l'éthanol [33,37].

Les morphologies des composites ont été caractérisées par MEB (**Figure 19**). Selon le moment où sont ajoutées les particules d'oxyde SnO₂ durant la polymérisation du pyrrole, la microstructure des composites diffère comme le montre la **Figure 19**.

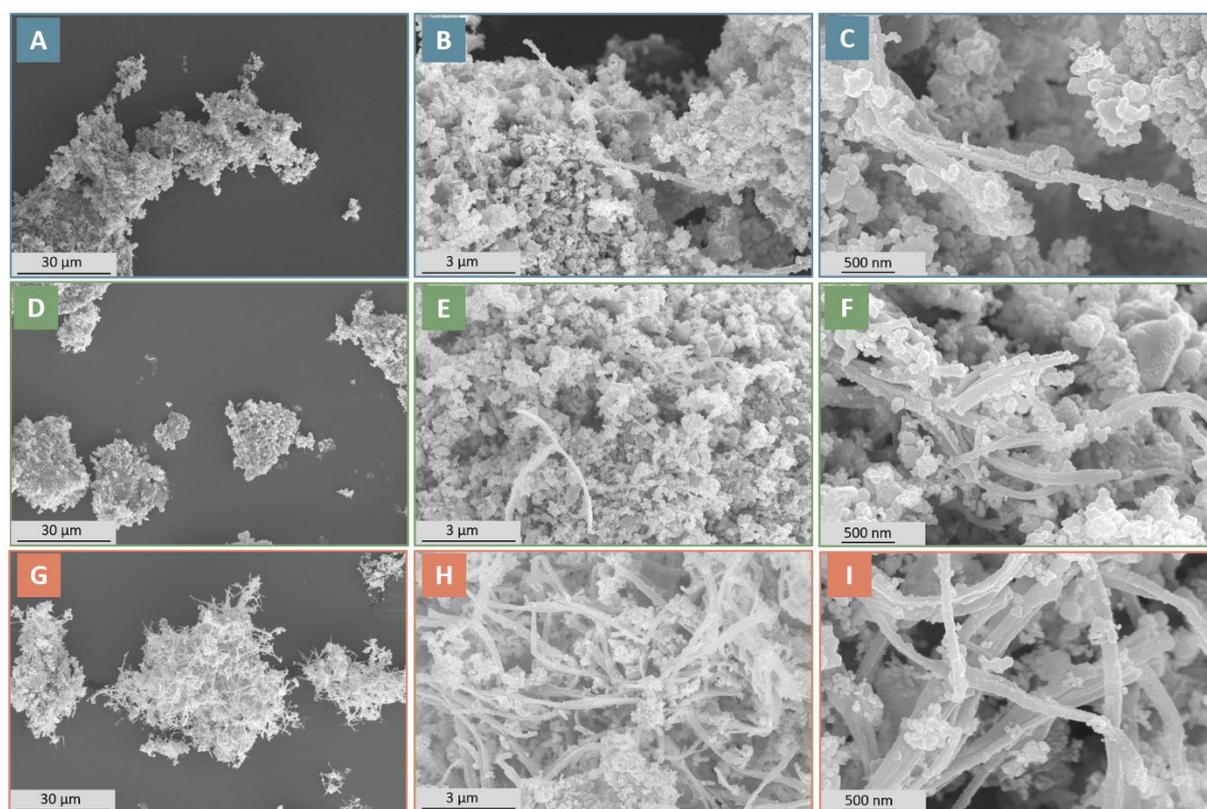


Figure 19 : Images MEB des composites SnO₂-PPy à différentes échelles. Les images A B et C correspondent au temps d'introduction de SnO₂ à t = 0 h (SnO₂-PPy-A), les images D E et F à t = 1 h (SnO₂-PPy-a) et les images G H et I à t = 24 h (SnO₂-PPy-α).

Avec des ajouts de SnO₂, au début de la polymérisation (t = 0 h, SnO₂-PPy-A et t = 1 h, SnO₂-PPy-a), les composites sont majoritairement composés de particules sphériques et d'une faible présence d'éléments fibreux (**Figure 19 A D**) et cela malgré de forts taux de polymère (13 et 14 % en masse pour les composites SnO₂-PPy-A et SnO₂-PPy-a). Néanmoins, la quantité de particules fibreuses semble plus

importante pour une introduction de l'oxyde d'étain après une heure de polymérisation (**Figure 19 E F**), que suivant un ajout au départ de la polymérisation (**Figure 19 B C**). L'ajout de particules de SnO₂ au cours de la synthèse modifie la genèse des particules de polypyrrole puisque globalement peu de nanotubes sont obtenus contrairement à une synthèse de polypyrrole seul. Dans le cas présent, les particules sphériques de SnO₂ sont recouvertes – de façon non homogène – par le polymère. Lorsque l'introduction de SnO₂ est plus tardive au cours de la polymérisation (t = 24 h, SnO₂-PPy- α), les nanotubes de polymère sont beaucoup plus présents (**Figure 19 G H I**) et sont visibles même à faible grandissement (**Figure 19 G**). À plus forts grossissements (**Figure 19 H I**), deux populations sont distinguées au sein de l'échantillon : les nanotubes de PPy et les particules sphériques de SnO₂. Dans ce cas, les nanotubes ont pu croître indépendamment de l'oxyde, d'où l'obtention de nanotubes longs de plusieurs micromètres comme lors de la synthèse des nanotubes de PPy sans oxyde (Chapitre 4). Toutefois, les tubes apparaissent fortement agglomérés.

Les propriétés de conductivité électrique ont été caractérisées après les analyses IRTF précédentes montrant la présence de la forme protonée du polypyrrole. Une conductivité électrique relativement élevée, suivant un même ordre de grandeur, est déterminée pour les trois composites (compaction équivalente) : $1,24 \times 10^{-1}$ S/cm ($d_{\text{apparente}} = 0,56$ g/cm³) pour SnO₂-PPy-A, $4,14 \times 10^{-1}$ S/cm ($d_{\text{apparente}} = 0,55$ g/cm³) pour SnO₂-PPy-a et $2,93 \times 10^{-1}$ S/cm ($d_{\text{apparente}} = 0,53$ g/cm³) pour SnO₂-PPy- α . Le moment où est introduit l'oxyde SnO₂ durant la polymérisation du pyrrole n'influence pas les valeurs de conductivités électriques. Comparées à la valeur de conduction électrique du polypyrrole synthétisé suivant les travaux de Sapurina et *al.* ([33], Chapitre 4), qui a été déterminé équivalente à 0,85 S/cm, il peut être avancé l'idée que dans les composites SnO₂-PPy, le polymère est organisé de telle sorte qu'il parvient à créer un réseau conducteur (seuil de percolation) dans tout le volume du composite.

II.3. Formulations des nanothermites Al/SnO₂-PPy_X

Les différents composites SnO₂-PPy ont été mélangés à l'aluminium afin de formuler les nanothermites ternaires Al/SnO₂-PPy selon un rapport d'équivalence de 1,2. Le **Tableau 5** présente les taux de polymère dans les nanothermites selon les teneurs massiques dans les composites SnO₂-PPy. Expérimentalement, le composite SnO₂-PPy est ajouté à l'aluminium dispersé dans l'acétonitrile et le protocole établi dans le Chapitre 3 est suivi.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des teneurs massiques en PPy (%) des nanothermites Al/SnO₂-PPy formulées à partir des différents composites SnO₂-PPy.

		Teneur massique en PPy (%) dans SnO ₂ -PPy	Teneur massique en PPy (%) dans Al/SnO ₂ -PPy
Série t = 0 h	SnO ₂ -PPy-A	12,9	8,4
	SnO ₂ -PPy-B	6,9	4,7
	SnO ₂ -PPy-C	4,1	2,8
	SnO ₂ -PPy-D	2,2	1,5
Série t = 1 h	SnO ₂ -PPy-a	13,7	8,9
	SnO ₂ -PPy-b	8,2	5,5
	SnO ₂ -PPy-c	6,2	4,2
	SnO ₂ -PPy-d	2,5	1,7
Série t = 24 h	SnO ₂ -PPy-α	14,9	9,6
	SnO ₂ -PPy-β	8,4	5,6
	SnO ₂ -PPy-γ	5,0	3,4
	SnO ₂ -PPy-δ	1,5	1,1

Les conductivités électriques des différentes nanothermites Al/SnO₂-PPy ont été mesurées et les données ont été reportées dans la **Figure 20**.

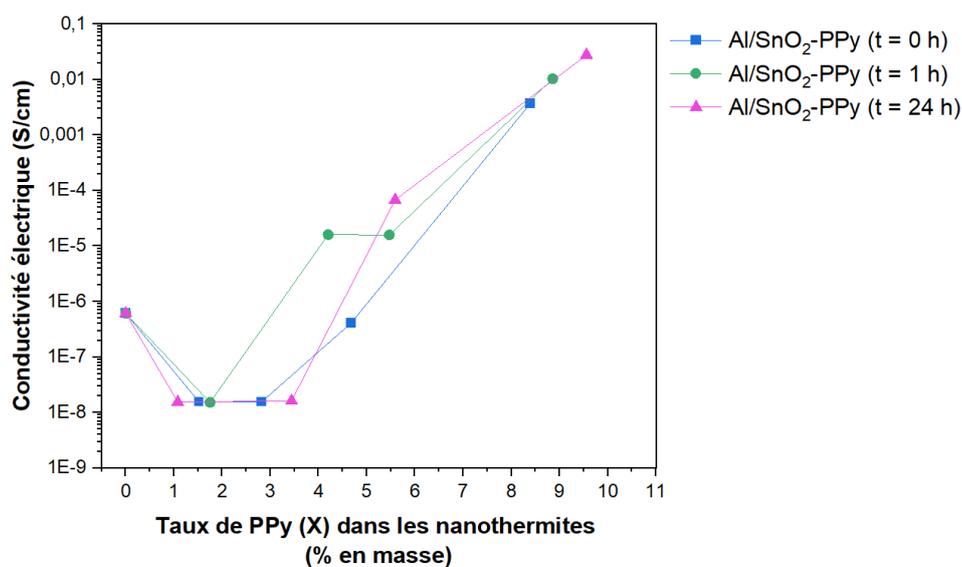


Figure 20 : Valeurs de conductivité électrique des compositions énergétiques Al/SnO₂-PPy à t = 0 h, t = 1 h et t = 24 h.

D'après la **Figure 20**, la conductivité électrique des nanothermites évolue avec l'augmentation du taux de polymère dans le milieu et ceci pour les trois types de composites. Deux tendances se distinguent : en dessous et au-dessus de 4 % en masse de PPy.

- En dessous de 4 % en masse de polymère, les conductivités électriques sont faibles et sont du même ordre de grandeur que pour la nanothermite binaire Al/SnO₂. Il n'y a pas d'évolution notable selon le moment d'introduction des particules de SnO₂ durant la polymérisation c'est-à-dire entre t = 0, 1 ou 24 h.
- En revanche pour des taux de plus de 4 % en masse de PPy, la conductivité électrique s'élève progressivement avec le taux de polymère dans le milieu. Néanmoins, une différence est notée entre les nanothermites à t = 1 h et 24 h qui ont des valeurs de conductivité plus élevées que pour t = 0 h. Par exemple, pour la composition à t = 0 h avec un taux de 4,7 % la valeur de conductivité ($\sigma = 4,14 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$) est de deux ordres de grandeurs inférieurs à la conductivité électrique obtenues pour les composites à t = 1 h et 24 h avec des taux respectifs de 5,5 % ($\sigma = 1,58 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) et 5,6 % ($\sigma = 6,76 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$). Pour les composites élaborés à t = 1 et 24 h, la microstructure montre la présence de plus de nanotubes ce qui peut conduire à la formation d'un réseau conducteur continu tridimensionnel dans tout le volume de matière énergétique, par rapport à t = 0 h (où le polymère semble se déposer sur les particules de SnO₂). Pour des teneurs massiques en polymère élevées (10 %), les valeurs de conductivité électriques des Al/SnO₂-PPy sont proches quel que soit le moment d'introduction du SnO₂. Le composite SnO₂-PPy à t = 0 h peut, dans ce cas, proposer un recouvrement de PPy plus efficace des particules de SnO₂ permettant la formation d'une phase conductrice continue dans la nanothermite comme le suggère les images de microscopie électronique à balayage en **Figure 21 (A B C)**. Concernant les nanothermites à t = 1 h (**Figure 21 D E F**) et t = 24 h (**Figure 21 G H I**), de plus en plus d'éléments fibreux, identifiables au PPy, sont visibles suggérant la formation du réseau conducteur continu précédemment évoqué. Ainsi, quand la quantité d'additif devient forte la microstructure ne semble plus jouer un rôle prépondérant sur les valeurs de conductivité électrique.

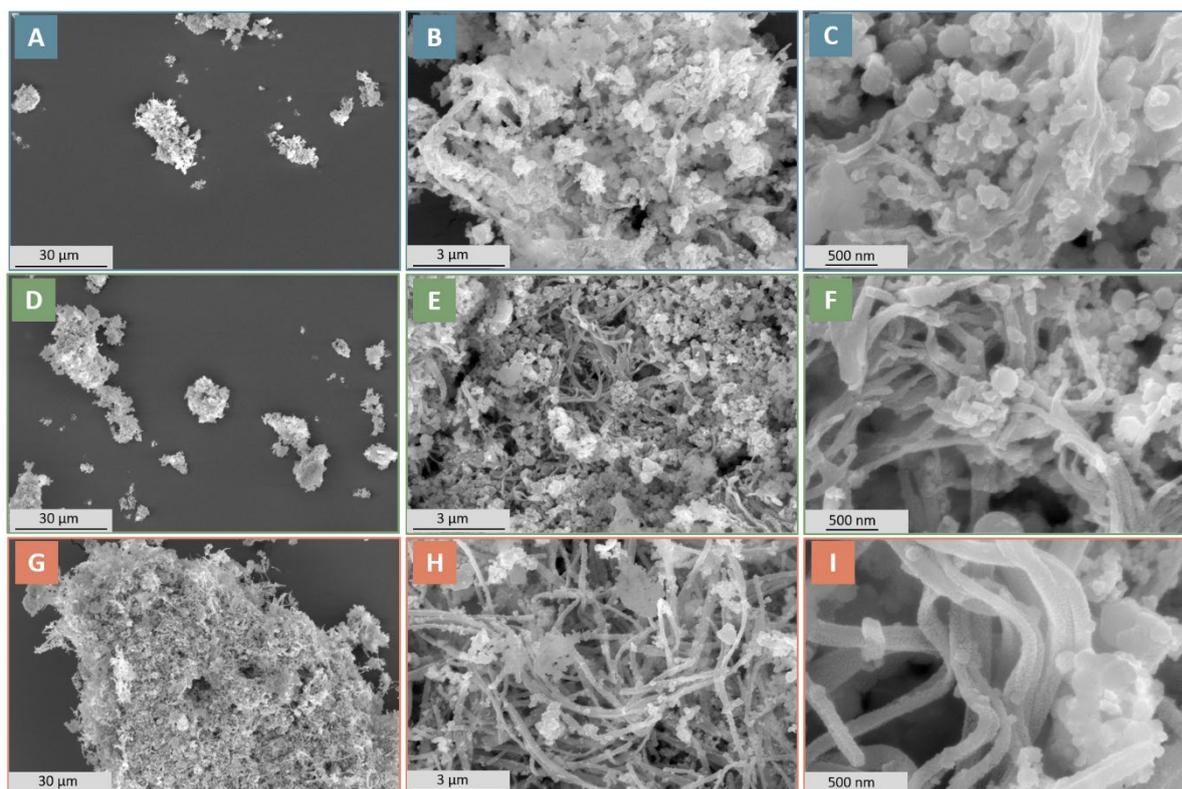


Figure 21 : Images MEB des thermites Al/SnO₂-PPy à différentes échelles. Les images A B et C correspondent au temps d'introduction de SnO₂ à t = 0 h (Al/SnO₂-PPy-A), les images D E et F à t = 1 h (Al/SnO₂-PPy-a) et les images G H et I à t = 24 h (Al/SnO₂-PPy-α).

II.4. Sensibilités des nanothermites Al/SnO₂-PPy_X

Les nanothermites Al/SnO₂-PPy ont été caractérisées selon leurs sensibilités électrostatiques et mécaniques. Pour plus de clarté, l'ensemble des résultats est réparti en trois tableaux distincts à savoir : le **Tableau 6** pour les compositions énergétiques Al/SnO₂-PPy à t = 0 h, le **Tableau 7** pour les compositions énergétiques Al/SnO₂-PPy à t = 1 h et le **Tableau 8** pour les compositions énergétiques Al/SnO₂-PPy à t = 24 h.

Tableau 6 : Effet de la teneur massique du polypyrrole (X) sur les propriétés de sensibilités de la nanothermite Al/SnO₂-PPy_X, lorsque le polymère est introduit dans le mélange énergétique via l'élaboration d'un composite SnO₂-PANI à t = 0 h. Les valeurs seuils de la nanothermite binaire Al/SnO₂ (X = 0) sont également indiquées. Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des références de tests de sensibilités.

Teneur massique PPy (X) dans Al/SnO ₂ -PPy t = 0 h	0	1,5 (Al/SnO ₂ -PPy-D)	2,8 (Al/SnO ₂ -PPy-C)	4,7 (Al/SnO ₂ -PPy-B)	8,4 (Al/SnO ₂ -PPy-A)
DES (mJ)	< 0,14	8,29	4,23	96,48	246,40
Impact (J)	> 100	> 100	90	75	> 100
Friction (N)	> 360	288	324	> 360	> 360

Tableau 7 : Effet de la teneur massique du polypyrrole (X) sur les propriétés de sensibilités de la nanothermite Al/SnO₂-PPy_X, lorsque le polymère est introduit dans le mélange énergétique via l'élaboration d'un composite SnO₂-PANI à t = 1 h. Les valeurs seuils de la nanothermite binaire Al/SnO₂ (X = 0) sont également indiquées. Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des références de tests de sensibilités.

Teneur massique PPy (X) dans Al/SnO ₂ -PPy t = 1 h	0	1,7 (Al/SnO ₂ -PPy-d)	4,2 (Al/SnO ₂ -PPy-c)	5,5 (Al/SnO ₂ -PPy-b)	8,9 (Al/SnO ₂ -PPy-a)
DES (mJ)	< 0,14	1,04	24,12	120,74	246,40
Impact (J)	> 100	60	90	> 100	> 100
Friction (N)	> 360	192	> 360	> 360	> 360

Tableau 8 : Effet de la teneur massique du polypyrrole (X) sur les propriétés de sensibilités de la nanothermite Al/SnO₂-PPy_X, lorsque le polymère est introduit dans le mélange énergétique via l'élaboration d'un composite SnO₂-PANI à t = 24 h. Les valeurs seuils de la nanothermite binaire Al/SnO₂ (X = 0) sont également indiquées. Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des références de tests de sensibilités.

Teneur massique PPy (X) dans Al/SnO ₂ -PPy t = 24 h	0	1,1 (Al/SnO ₂ -PPy-δ)	3,4 (Al/SnO ₂ -PPy-γ)	5,6 (Al/SnO ₂ -PPy-β)	9,6 (Al/SnO ₂ -PPy-α)
DES (mJ)	< 0,14	< 0,21	2,89	16,91	120,74
Impact (J)	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
Friction (N)	> 360	324	252	> 360	> 360

Sensibilité à la décharge électrostatique

La nanothermite Al/SnO₂ est particulièrement sensible à la décharge électrostatique avec une valeur inférieure à 0,14 mJ c'est-à-dire bien en dessous de la capacité de déchargement du corps humain (entre 7 et 20 mJ [14-17]).

L'ajout de polymère polypyrrole au sein de la composition énergétique, via les composites SnO₂-PPy élaborés, permet un relèvement de seuil à la décharge électrostatique d'après les **Tableaux 6, 7 et 8**. L'ensemble des résultats est rassemblé dans la **Figure 22**.

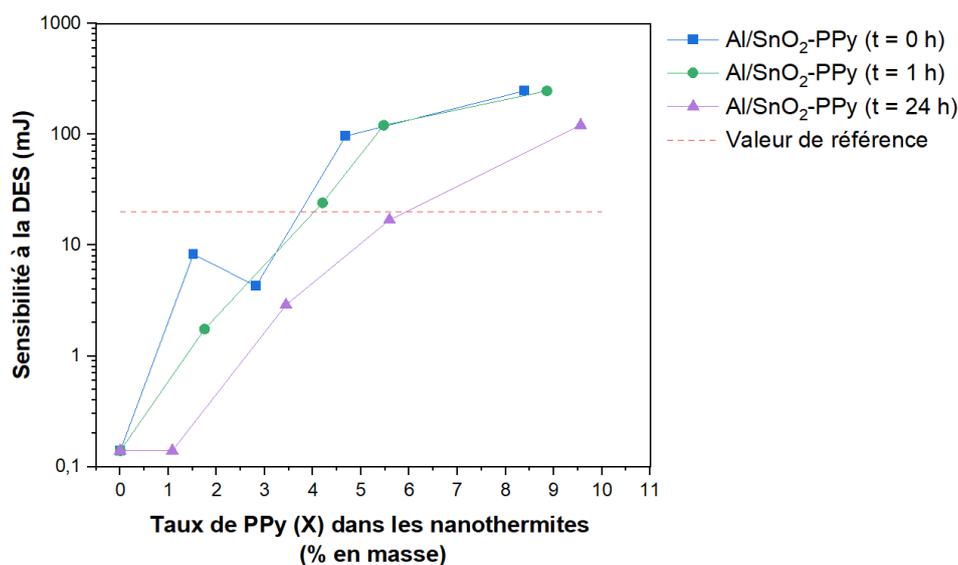


Figure 22 : Valeurs de seuil de sensibilité à la DES en fonction de la teneur massique de polyaniline (X) au sein des nanothermites Al/SnO₂-PANI_X. La capacité de décharge du corps humain est prise comme valeur de référence (20 mJ) [14-17].

La **Figure 22** montre des relèvements de seuils différents pour les nanothermites Al/SnO₂-PPy à t = 0, 1 et 24 h. En effet, le seuil de sensibilités des nanothermites t = 0 et 1 h dépasse la valeur de référence de capacité de décharge du corps humain (20 mJ) pour des taux de polymère autour de 4 % en masse. Le dépassement de cette même valeur pour les nanothermites t = 24 h est plus tardif et requiert plus de 6 % en masse. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de la conductivité des nanothermites qui est plus lente, dans cet intervalle de teneur en PPy, dans le cas des échantillons énergétiques t = 24 h que pour les échantillons t = 0 et 1 h. Par la suite, pour des taux en PPy bien supérieurs (9 - 10 %), alors que les conductivités électriques sont cette fois-ci du même ordre (10⁻² - 10⁻³ S/cm, **Figure 20**) le relèvement de la sensibilité à la décharge électrostatique reste plus faible dans le cas de t = 24 h comparé à t = 0 h et 1 h (120,74 vs 246,40 mJ, **Figure 22**). Ce résultat suggère que mise à part les propriétés électriques des composites SnO₂-PPy (quelle que soit la valeur de t) et des nanothermites formulées à la suite, un autre paramètre est primordial dans la désensibilisation électrostatique des matériaux énergétiques.

La différence majeure entre les trois séries de nanothermites Al/SnO₂-PPy réside dans leur microstructure (**Figure 21**). Au regard des courbes montrant l'évolution des seuils de sensibilités à la DES des nanothermites Al/SnO₂-PPy t = 0 h et t = 1 h, il peut être avancé que ces deux séries suivent la même tendance. L'agencement du polymère au sein de ces échantillons énergétiques est assez ressemblant, comme observé au MEB (**Figure 21 A à F**) : si la présence d'éléments fibreux (très peu pour t = 0 h) peut être remarquée le recouvrement de SnO₂ par le polymère est également décelé. Ceci conduit donc à une distribution homogène du polymère au sein de la thermitite Al/SnO₂-PPy (t = 0 et 1 h) puisque le polymère et l'oxyde sont unis. Par cette organisation chimique, les charges électrostatiques se dissipent plus facilement via la couche diffuse de polymère et ne s'accumulent pas à la surface de l'oxyde (et/ou du métal aluminium) retardant alors l'allumage de la composition synonyme d'un relèvement du seuil de sensibilité face à ce stimulus. À l'inverse, pour la nanothermite Al/SnO₂-PPy t = 24 h, le milieu énergétique présente de nombreux éléments de polymère fibreux (**Figure 21 G H I**). Le dioxyde d'étain ajouté en fin de polymérisation n'est alors pas ou peu recouvert par le polymère ce qui conduit à la préparation d'un milieu où le PPy n'est pas aussi uniformément réparti dans tout le volume de matière (comme cela peut être le cas pour t = 0 et 1 h). Dès lors, l'initiation électrostatique de la nanothermite peut être activée à plus faible énergie (correspondant à un seuil DES plus bas) que les homologues t = 0 h et t = 1 h, du fait d'une plus difficile évacuation de charges.

Finalement la série de matériaux énergétiques qui présente les résultats les plus encourageants est celle à t = 0 h, où le seuil à la DES est relevé à des valeurs de polymère plus basses que pour les deux autres séries. Bien que les compositions énergétiques Al/SnO₂-PPy soient de moins bons conducteurs électriques que pour t = 1 ou 24 h, les nanothermites de la série t = 0 h contiennent des composites SnO₂-PPy où le polymère et l'oxyde sont étroitement liés et où les aires de contact entre l'oxyde d'étain (IV) et le polypyrrole sont nombreuses (**Figure 20 A B C**).

Comparé à un ajout de polypyrrole pulvérulent au sein du mélange Al/SnO₂ (Chapitre 4), l'élaboration de composites SnO₂-PPy a un impact plus marqué et plus intéressant sur la désensibilisation à la DES du mélange énergétique considéré. Pour rappel, aucun relèvement de seuil à la DES n'est obtenu avant l'ajout de 30 % en masse de polymère pulvérulent, le seuil de sensibilité observé suivant ce taux étant de 61,75 mJ. Avec une teneur massique de 8 à 9 % en masse de PPy lors de la structuration SnO₂-PPy, les valeurs de seuil à la DES sont beaucoup plus importantes, entre 120 et 246 mJ (**Tableau 6**, **Tableau 7** et **Tableau 8**). L'arrangement de l'additif dans l'échantillon et son homogénéité sont des points importants dans l'évacuation des charges dans le milieu et, de ce fait, pour le relèvement de seuil à la DES.

Sensibilité à la friction

Concernant la sensibilité à la friction, la nanothermite binaire Al/SnO₂ montre une insensibilité à cette sollicitation (> 360 N) et il n'a pas été possible de déterminer précisément une valeur de sensibilité car elle se situe au-delà des limites de l'appareil de sensibilité mis en œuvre ici.

L'ensemble des nanothermites Al/SnO₂-PPy (t = 0, 1 et 24 h) peuvent être transportées sur les voies publiques étant données des seuils de sensibilités à la friction supérieurs à 80 N [10,12]. Néanmoins, il est à noter que pour toutes les compositions pyrotechniques et suivant certains taux de polypyrrole, une sensibilisation à la friction est enregistrée (< 360 N) comparée à la nanothermite binaire Al/SnO₂ (> 360 N). En tenant compte de la classification des matériaux énergétiques [12-13], les nanothermites Al/SnO₂-PPy sont alors considérées comme modérément sensibles (80 – 360 N) à insensibles (> 360 N). La manipulation de ces nouvelles compositions enrichies en polymère peut toutefois s'effectuer sans risque suivant ce stimulus.

Le phénomène de sensibilisation à la friction noté pour toutes les nanothermites (t = 0, 1 et 24 h) est observé pour des taux de polymère compris entre 1 et 4 % massique (**Tableau 6**, **Tableau 7** et **Tableau 8**). Une tentative d'explication peut être une décomposition thermique du polypyrrole lorsque le milieu énergétique Al/SnO₂-PPy est soumis à l'épreuve du frottement entre le crayon et la plaquette en céramique (protocole détaillé au Chapitre 2). La décomposition thermique du polymère a lieu à plus basses températures (200 – 500 °C) que la température d'allumage de la nanothermite (> 500 °C). Les résidus de décomposition du polymère, de nature gazeuse (**Figure 16**), peuvent venir échauffer la paire réactive Al/SnO₂ par la formation de points chauds à son interface et ainsi initier la réaction d'aluminothermie prématurément (abaissement de l'énergie minimale requise et donc abaissement du seuil de sensibilité). Le mécanisme d'initiation de la réaction de combustion par la formation de points chauds est reconnu comme un mécanisme opérant dans l'allumage des nanothermites [38-39]. Pour des taux en PPy supérieurs à 4 % en masse, la quantité de polymère devient suffisamment importante pour jouer le rôle de barrière physique entre les espèces réactives SnO₂ et Al (de par sa localisation à la surface des particules d'oxyde d'étain) et ainsi relever l'énergie requise pour l'allumage du matériau énergétique (relèvement de la sensibilité à la friction). Il peut également être mentionné ici la possibilité pour le polymère de jouer un rôle de lubrifiant du milieu lors de la sollicitation [21-22]. Par le glissement des plans polymériques entre eux, une partie de l'énergie mécanique générée par le test mécanique peut être absorbée, laissant une énergie résiduelle trop faible pour initier la formulation énergétique.

Sensibilité à l'impact

La nanothermite binaire Al/SnO₂ montre une insensibilité à l'impact avec une valeur supérieure à 100 J. Le seuil n'a pu être déterminé précisément étant donné les limites de l'appareillage mis en œuvre.

Concernant les nanothermites Al/SnO₂-PPy (t = 0, 1 et 24 h), l'ensemble des valeurs de sensibilités sont bien au-dessus des normes fixées pour le transport soit supérieure à 2 J [10-11] et également au-delà de 40 J, seuil définissant un matériau énergétique comme étant insensible à ce stimulus [11-12]. Dès lors, toutes ces compositions énergétiques enrichies en polypyrrole peuvent être préparées, manipulées et transportées sans mesures particulières, supplémentaires aux règles standards, à l'encontre de la sollicitation considérée ici.

En dépit de cette insensibilité, l'ajout de polypyrrole – via la préparation de composites SnO₂-PPy – dans la nanothermite Al/SnO₂ montre des tendances différentes selon le moment où les particules de SnO₂ sont introduites au cours de la polymérisation du pyrrole (t = 0, 1 et 24 h).

Alors qu'aucun signe de sensibilisation n'est observé pour la nanothermite Al/SnO₂-PPy (t = 24 h), quel que soit le taux de polymère (**Tableau 8**), une sensibilisation est enregistrée pour de faibles taux de polymère (< 5 % en masse) dans les nanothermites Al/SnO₂-PPy t = 0 h et t = 1 h (**Tableau 6** et **Tableau 7**). Partant du fait que le PPy est réparti de façon homogène dans les trois nanothermites mais suivant un plus haut degré pour t = 0 h et t = 1 h en raison d'un certain recouvrement des particules de SnO₂ par le PPy dans ces derniers cas, et que les propriétés thermiques du polymère restent semblables quelle que soit la morphologie, cela laisse penser que l'épaisseur de polymère entre les particules Al et SnO₂ est plus fine pour ces deux systèmes. Dès lors au cours de l'impact, l'énergie mécanique qui se transforme en énergie thermique conduira plus facilement à la décomposition du polymère pour les nanothermites Al/SnO₂-PPy t = 0 et 1 h comparées aux nanothermites Al/SnO₂-PPy t = 24 h. Par compression des gaz de dégradation du polypyrrole, des échauffements se créent à l'interface Al/SnO₂ (formation de points chauds) qui mèneront à l'initiation des matériaux sollicités. Au-delà de ce taux de 5 % en masse de PPy, la quantité de polymère devient suffisamment importante pour que le polymère ne se dégrade plus aussi facilement et joue le rôle de barrière physique entre les particules réactives Al et SnO₂. Ainsi, l'énergie requise pour l'initiation est plus importante, ce qui correspond à un relèvement de seuil de sensibilité (> 100 J, **Tableau 7** et **Tableau 8**).

II.5. Réactivité des nanothermites Al/SnO₂-PPy_X

Les propriétés réactives des nanothermites Al/SnO₂-PPy ont été analysées pour les trois séries en milieu non confiné à partir d'un allumage optique.

Les séquences de combustions des nanothermites élaborées à partir des composites SnO₂-PPy dont le moment d'introduction des particules SnO₂ au cours de la polymérisation du pyrrole est t = 0 h, t = 1 h et t = 24 h sont montrées en **Figure 23**, **Figure 24** et **Figure 25**, respectivement. Afin de mesurer l'impact de l'additif polymère sur la réactivité des nanothermites, la séquence d'images de combustion de la formulation énergétique binaire Al/SnO₂ est jointe à chacune des figures précitées. La combustion de cette dernière est très rapide et violente. Un important flash lumineux est noté et la durée de réaction de combustion est déterminée égale à $4,6 \pm 0,1$ ms.

Concernant l'aspect visuel des réactions de combustion pour les systèmes énergétiques enrichis en polypyrrole, des gerbes de particules incandescentes sont observées ainsi que des départs en combustions successifs notamment pour les taux élevés en polymère (**Figure 23-5**, **Figure 24-5** et **Figure 25-5**).



Figure 23 : Images de combustion, par allumage optique, des mélanges énergétiques ($t = 0$ h) : (1) Al/SnO₂, (2) Al/SnO₂-PPy-D (PPy = 1,5 %), (3) Al/SnO₂-PPy-C (PPy = 2,8 %), (4) Al/SnO₂-PPy-B (PPy = 4,7 %) et (5) Al/SnO₂-PPy-A (PPy = 8,4 %). L'intervalle de temps entre chaque image est de 1 ms.



Figure 24 : Images de combustion, par allumage optique, des mélanges énergétiques ($t = 1$ h) : (1) Al/SnO₂, (2) Al/SnO₂-PPy-d (PPy = 1,7 %), (3) Al/SnO₂-PPy-c (PPy = 4,2 %), (4) Al/SnO₂-PPy-b (PPy = 5,5 %) et (5) Al/SnO₂-PPy-a (PPy = 8,9 %). L'intervalle de temps entre chaque image est de 1 ms.



Figure 25 : Images de combustion, par allumage optique, des mélanges énergétiques ($t = 24$ h) : (1) Al/SnO_2 , (2) $\text{Al}/\text{SnO}_2\text{-PPy-}\delta$ ($\text{PPy} = 1,1\%$), (3) $\text{Al}/\text{SnO}_2\text{-PPy-}\gamma$ ($\text{PPy} = 3,4\%$), (4) $\text{Al}/\text{SnO}_2\text{-PPy-}\beta$ ($\text{PPy} = 5,6\%$) et (5) $\text{Al}/\text{SnO}_2\text{-PPy-}\alpha$ ($\text{PPy} = 9,6\%$). L'intervalle de temps entre chaque image est de 1 ms.

Pour toutes les compositions, la présence de polymère (via le composite $\text{SnO}_2\text{-PPy}$) influence la réaction d'aluminothermie par une augmentation de la durée de combustion comme le montre les différentes séquences d'images (**Figure 23**, **Figure 24**, **Figure 25**). Le **Tableau 9** regroupe les durées de combustion des différentes réactions des nanothermites suivant leur teneur massique en polymère et

selon le moment d'introduction du SnO₂ lors de la polymérisation du pyrrole (t = 0 h, t = 1 h et t = 24 h).

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des durées de réaction de combustions (définies à partir des enregistrements vidéos complets) en fonction des différentes compositions. Les teneurs massiques en PPy (%) des nanothermites Al/SnO₂-PPy formulées sont rappelées.

		Teneur massique en PPy (%) dans Al/SnO ₂ -PPy	Durée de réaction de combustion (ms) (± 1,0 ms)
Série t = 0 h (Figure 23)	SnO ₂ -PPy-D	1,5	40,0
	SnO ₂ -PPy-C	2,8	28,0
	SnO ₂ -PPy-B	4,7	57,0
	SnO ₂ -PPy-A	8,4	69,0
Série t = 1 h (Figure 24)	SnO ₂ -PPy-d	1,7	39,0
	SnO ₂ -PPy-c	4,2	59,0
	SnO ₂ -PPy-b	5,5	71,0
	SnO ₂ -PPy-a	8,9	83,0
Série t = 24 h (Figure 25)	SnO ₂ -PPy-δ	1,1	20,0
	SnO ₂ -PPy-γ	3,4	45,0
	SnO ₂ -PPy-β	5,6	62,0
	SnO ₂ -PPy-α	9,6	66,0

Dès l'introduction de plus de 1 % en masse de PPy et quel que soit le système considéré (t = 0, 1 et 24 h), la réaction d'aluminothermie se dégrade avec notamment une vitesse de réaction ralentie. Les durées de combustion sont considérablement allongées par rapport au système binaire et croissent avec l'augmentation du taux de polymère ajouté. Ce résultat peut être expliqué par les faibles propriétés thermiques du polymère polypyrrole comparé à celles des deux autres composants Al et SnO₂ (voir Tableau 6, Chapitre 4). En effet, avec notamment une faible conductivité thermique – comprise entre 0,02 et 0,12 W/m.K [40] –, le polymère agit comme une barrière thermique et limite le transfert de chaleur dans la matière énergétique. Dès lors, les vitesses de réactions sont fortement ralenties. Toutefois, parmi les compositions énergétiques à faibles taux de polymère, celle appartenant à la série t = 24 h (Al/SnO₂-PPy-δ) montre une durée plus faible que les deux autres compositions (Al/SnO₂-PPy-D et Al/SnO₂-PPy-d). Cette composition réagit très rapidement après l'allumage, de façon similaire à la nanothermite binaire. La différence de comportement s'explique par la microstructure des nanothermites préparées. En effet, alors que le polypyrrole est décrit par des fibres ne recouvrant

pas les particules de SnO₂ dans le premier système cité, il est vu comme un dépôt à la surface des particules SnO₂ pour les deux autres préparations énergétiques. Ainsi, la surface de contact interfaciale entre les espèces métal aluminium et oxydant SnO₂ est plus grande pour cette formulation t = 24 h comparée à celles des formulations t = 0 h et t = 1 h. La réaction redox Al/SnO₂ est alors d'autant plus aisée pour la nanothermite Al/SnO₂-PPy t = 24 h. Ce résultat se vérifie pour les divers taux massiques de polypyrrole testés.

Des analyses DSC ont été réalisées sur les trois dernières compositions à taux élevés de polymère, Al/SnO₂-PPy-A, Al/SnO₂-PPy-a et Al/SnO₂-PPy-α (Figure 26).

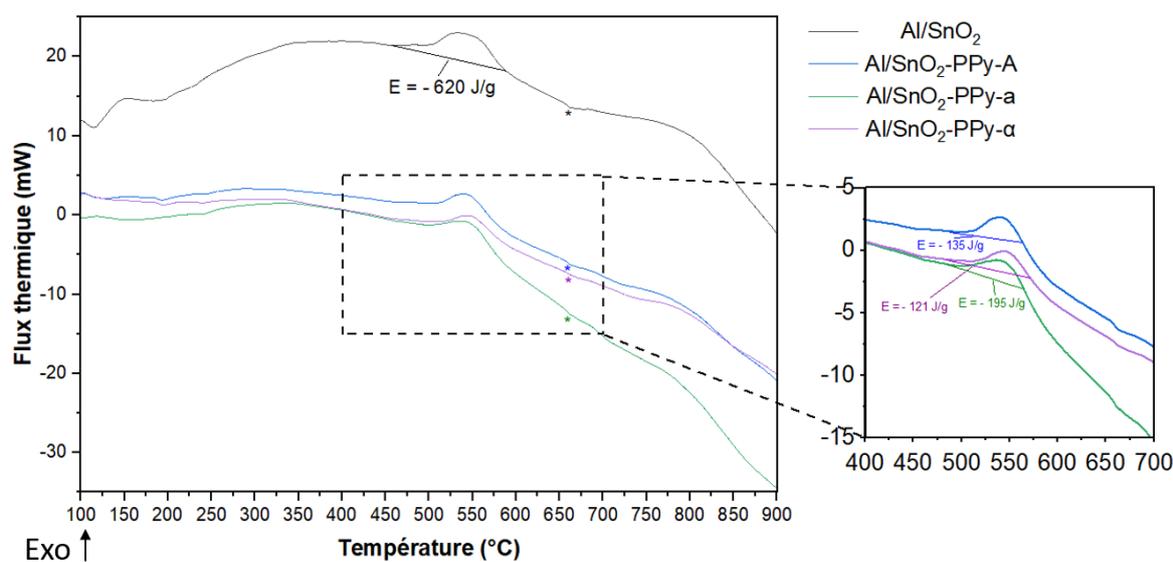


Figure 26 : Courbes d'analyses DSC (en creusets ouverts) pour la nanothermite binaire Al/SnO₂, et trois compositions enrichies en polymère Al/SnO₂-PPy_A, Al/SnO₂-PPy_a et Al/SnO₂-PPy-α. L'annotation « * » permet de caractériser l'endotherme lié à la fusion de l'aluminium.

Les trois compositions énergétiques montrent un phénomène exothermique autour de 500 °C correspondant à la réaction d'aluminothermie entre l'aluminium solide et d'oxyde d'étain (IV) [31-32]. La présence du polymère conducteur polypyrrole au sein de la composition influence ce phénomène. En effet, l'énergie libérée lors des réactions d'aluminothermie décroît fortement avec la présence du polymère. Alors que cette énergie est déterminée équivalente à - 620 J/g pour la thermite binaire, elle chute à moins de - 200 J/g pour des compositions ayant des teneurs massiques en polymère de l'ordre de 8 – 9 % : - 135 J/g pour Al/SnO₂-PPy-A, - 195 J/g pour Al/SnO₂-PPy-a et -121 J/g Al/SnO₂-PPy-α. La perte d'énergie libérée se traduit par une baisse de réactivité de la part de la composition étudiée. La perte de réactivité pour les compositions enrichies en polymère est confirmée par les images de combustion (Figure 23-5, Figure 24-5, Figure 25-5) où un comportement réactif diminué est remarqué. De par sa nature non énergétique et sa décomposition endothermique, le polypyrrole dégrade la réactivité de la composition énergétique Al/SnO₂.

Une comparaison peut être effectuée entre les nanothermites étudiées dans cette partie (Al/SnO₂-PPy_X) et les nanothermites Al/SnO₂/PPy_X traitées dans le Chapitre 4. Dans les deux cas le polypyrrole est présent dans les formulations énergétiques selon une architecture fibreuse mais introduit de façon différente. Alors que dans le premier cas, un composite SnO₂/PPy est élaboré, dans le second cas le polypyrrole est ajouté de façon pulvérulente au mélange Al/SnO₂. La comparaison des comportements réactifs de ces formulations montre que la dégradation de la réactivité lors d'un ajout pulvérulent de nanotubes de PPy synthétisé est notable pour des taux supérieurs à 25 % en masse. À l'opposé, pour les nanothermites préparés à partir de composites SnO₂-PPy, à 10 % en masse, une forte dégradation de la réactivité est notée. Une fois de plus ceci souligne que la préparation de composite SnO₂-PPy a tendance à isoler l'oxyde d'étain de l'aluminium dans le milieu énergétique, phénomène très peu marqué lorsque les trois espèces PPy, SnO₂ et Al sont mélangés suivant le protocole expérimental décrit dans le Chapitre 4. Dans ce dernier cas, les points de contacts entre l'aluminium et le dioxyde d'étain sont beaucoup plus nombreux, améliorant ainsi la réactivité du système.

II.6. Conclusion intermédiaire

La formulation de composites oxyde-polypyrrole de différentes structurations a été entreprise pour l'étude de la désensibilisation de nanothermites. Pour cela, le moment d'introduction de l'oxyde durant la polymérisation de nanotubes de polypyrrole est varié, au début de la synthèse (t = 0 h), une heure après le début (t = 1 h) et à la fin (t = 24 h), afin de proposer différents composites. La variation du taux de polymère est également menée pour permettre d'obtenir une large gamme de composés SnO₂-PPy (de 1 à 15 % en masse de PPy) et, de ce fait, diverses compositions Al/SnO₂-PPy (de 1 à 10 % en masse de PPy). En modulant le moment d'introduction du SnO₂ durant la polymérisation du pyrrole, la microstructure des composites SnO₂-PPy diffère. Lors d'une introduction précoce du SnO₂ (t = 0 h) les composites présentent quelques d'éléments fibreux et les particules semblent être recouvertes de polymère. Puis, plus le temps de polymérisation augmente avant introduction de l'oxyde (t = 1 h et t = 24 h), plus des nanotubes de PPy sont observés au sein des composites SnO₂-PPy. Cette microstructure semble influencer les valeurs de conductivité électrique des nanothermites issues de ces composites SnO₂-PPy. Des valeurs de conductivité électrique plus élevées sont enregistrées lorsque de nombreux nanotubes sont présents (t = 1 h et t = 24 h) en raison de la formation d'un réseau conducteur continu tridimensionnel dans tout le volume de matière énergétique, par rapport à t = 0 h (où le polymère semble se déposer sur les particules de SnO₂). L'étude des sensibilités mécaniques des

nanothermites met en évidence qu'elles sont toutes en accord avec les valeurs de seuils pour la sollicitation à l'impact et à la friction et peuvent donc être manipulées et transportées sans risques suivant ces différents stimuli. L'ajout progressif de polymère conducteur montre qu'un relèvement du seuil à la DES est possible pour moins de 10 % en masse d'additif dans la nanothermite. L'organisation entre le polymère et l'oxyde dans le composite semble être un élément important dans la désensibilisation à l'étincelle : une bonne homogénéisation entre l'oxyde et le polymère conduit à trouver le polymère conducteur en tout point où se situe de l'oxyde permettant de dissiper les charges aisément (et donc relever le seuil). C'est pourquoi, les structurations oxyde-polymère avec une introduction précoce de l'oxyde permettent une désensibilisation à plus faible teneur massique en polypyrrole. Au niveau de la réactivité, elle est maintenue malgré un retard à l'allumage qui s'accroît avec l'augmentation de la teneur massique en polymère. Les faibles propriétés de conduction et de diffusivité thermique de l'additif polypyrrole entravent la propagation habituelle de la combustion au sein du mélange nanothermite. Par conséquent, des ralentissements et des départs multiples en combustion (crépitements) peuvent être observés sur les séquences d'images de combustion.

III. Ajout de polypyrrole via une synthèse « one-pot » de la nanothermite

Dans cette troisième partie, une approche de synthèse unique entre l'élaboration de la nanothermite et la polymérisation de l'additif est étudiée. D'un point de vue expérimental, cette synthèse se déroule dans un seul milieu réactionnel et les différents réactifs sont ajoutés les uns après les autres. Ce type de synthèse est couramment appelé « one-pot synthesis » (en anglais) ou synthèse monotrope (terme français peu utilisé). Pour l'ensemble de cette partie, le dioxyde d'étain sélectionné est celui du fournisseur Alfa Aesar soit le SnO₂ AA présenté au Chapitre 3.

Avant de réaliser la synthèse en une étape de la nanothermite Al-SnO₂-PPy dans l'acétonitrile, la polymérisation du pyrrole dans ce même solvant, proposé par Eisazadeh [40], a été suivie. La polymérisation est réalisée à température ambiante et en utilisant le chlorure de fer (III) comme oxydant. Le rapport molaire [Oxydant]/[Monomère] est égal à 2. Le polypyrrole synthétisé présente une conductivité électrique déterminée à 0,53 S/cm ($d_{TMD} = 0,45 \text{ g/cm}^3$). Cette valeur se trouve dans le même ordre de grandeur que les travaux suivis ($\sigma = 2,2 \times 10^{-3} - 4,4 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$). Il est à souligner que cette valeur de conductivité est très encourageante car aucun lavage à l'acide chlorhydrique n'est effectué en fin de synthèse, comme ce fut le cas pour la synthèse des nanotubes ($\sigma = 0,85 \text{ S/cm}$).

III.1. Synthèse « one-pot » et caractérisations de la nanothermite Al-SnO₂-PPy_X

Protocole expérimental

La synthèse one pot Al-SnO₂-PPy est la combinaison du protocole de polymérisation du pyrrole dans l'acétonitrile, détaillé dans les travaux de Eisazadeh [41], et de la formulation d'une nanothermite comme décrite dans le Chapitre 3. Le rapport d'équivalence de la nanothermite est maintenu à 1,2 et l'oxyde d'étain (IV) est celui du fournisseur Alfa Aesar (SnO₂ AA). Afin de synthétiser une matrice énergétique à taux de polymère faible, les proportions des réactifs utilisés pour la polymérisation du pyrrole ont été divisées par 10. Concernant la nanothermite, les masses sont définies pour 420 mg de thermitite.

La synthèse est réalisée selon le protocole suivant :

- Dans un ballon de 250 mL, 0,123 g d'aluminium (Al) et 0,299 g d'oxyde d'étain (SnO_2) sont dispersés dans 80 mL d'acétonitrile (CH_3CN). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 300 rpm.
- 0,1 mL de pyrrole est ajouté à la solution sous agitation et 5 minutes d'ultrasons sont effectués.
- En parallèle, dans un ballon de 100 mL, 0,48 g de chlorure de fer (III) (FeCl_3) est dissout dans 20 mL d'acétonitrile et agité au moyen d'ultrasons pendant 5 minutes.
- La solution de FeCl_3 est ajoutée à celle contenant le pyrrole. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 5 heures.
- La solution est filtrée sur Büchner et lavée à l'acétonitrile.
- Le résidu est séché à 80 °C sous vide pendant une nuit.

La teneur massique en polymère dans la matrice énergétique est modulée entre 1,2 et 8,0 % afin de proposer plusieurs compositions énergétiques.

Caractérisations physico-chimiques

La détermination de la teneur massique en polypyrrole dans les différentes matrices énergétiques a été effectuée à partir d'analyses thermogravimétriques (**Figure 27**). Habituellement les ATG sont réalisées sur une gamme de température allant de 25 à 900 °C. Or dans le cas présent, l'aluminium est présent dans la composition. Comme détaillé en Annexe 1, ce composé montre plusieurs phénomènes thermiques en présence d'oxygène ; une première perte en masse entre 25 et 250 °C indiquant la déshydratation de la poudre et l'élimination des groupes hydroxyles (-OH) adsorbés en surface, puis deux gains en masse successifs entre 400 et 900 °C indiquant l'oxydation de l'aluminium en alumine. L'oxydation de l'aluminium n'étant pas le sujet de cette étude, les analyses thermogravimétriques ont été menées sur la gamme de températures 25 - 600 °C.

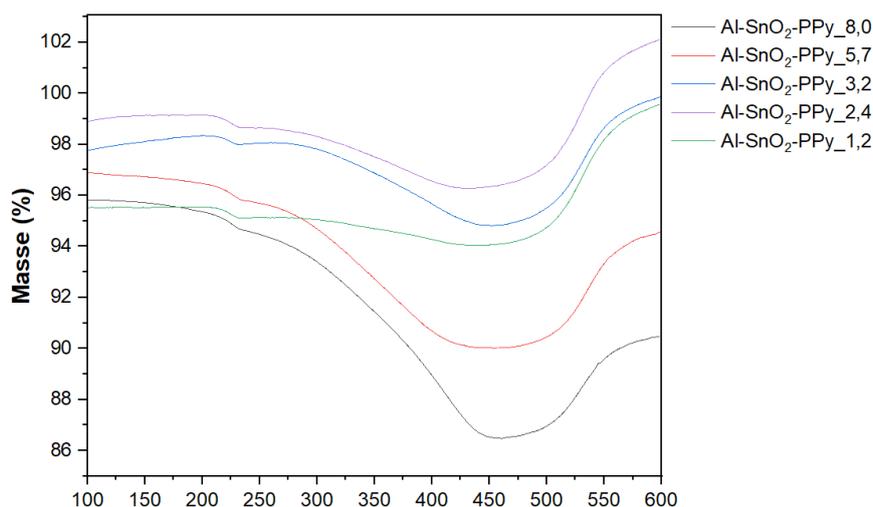


Figure 27 : Courbes thermogravimétriques (air, 100 – 600 °C) des matrices énergétiques Al-SnO₂-PPy préparées suivant une méthode « one pot » dans l'acétonitrile. Les ATG commencent à 100 °C en raison d'un problème de stabilisation de l'appareil.

Dans le cas présent, trois phénomènes thermiques sont observés sur la gamme de température étudiée. Une première perte en masse notée entre 200 et 250 °C est attribuée à l'élimination des groupes hydroxyles en surface de l'aluminium, suivi d'une seconde perte en masse jusqu'à 460 °C. Ce second phénomène est caractéristique de l'élimination du polypyrrole au sein de la matrice. Au-delà de 460 °C, un gain de masse est observé et correspond à l'oxydation de l'aluminium métal. À partir du second phénomène thermogravimétrique de chaque tracé, la quantité de polymère a pu être déterminée. Les teneurs massiques en PPy pour les différentes matrices énergétiques ont ainsi été calculées égales à 1,2 %, 2,4 %, 3,2 %, 5,7 % et 8,0 %.

L'identification des composés chimiques présents dans les composites énergétiques Al-SnO₂-PPy_X est effectuée par des analyses en spectroscopie IRTF (**Figure 28**). À titre de comparaison, le spectre infrarouge de la nanothermite de référence Al/SnO₂ est ajouté.

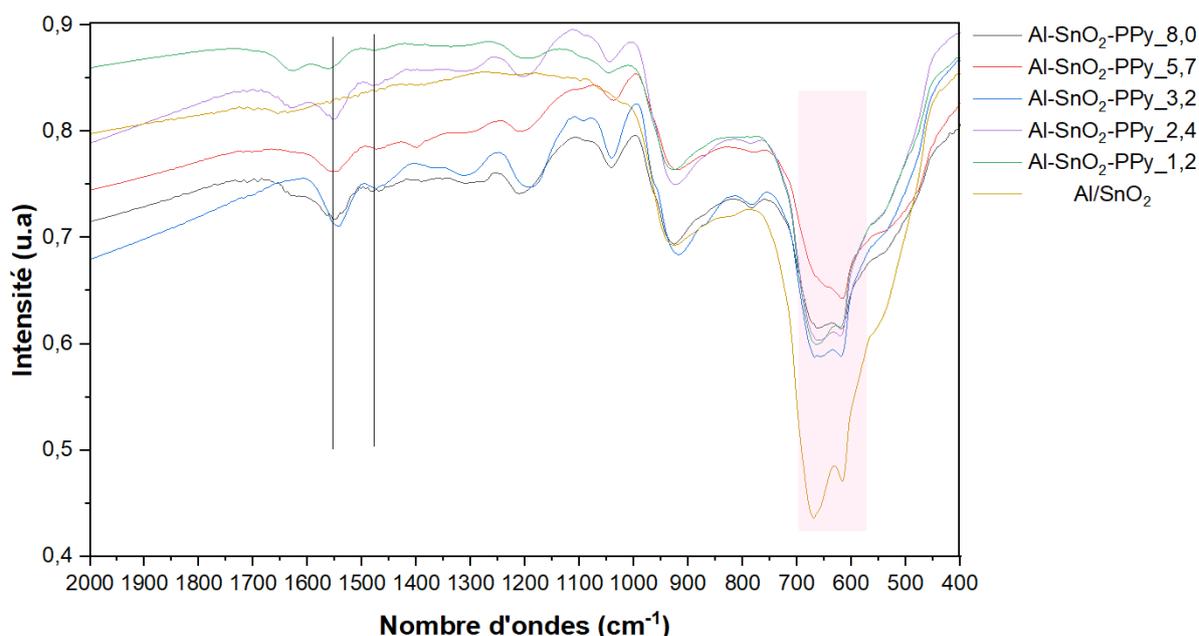


Figure 28 : Spectres IRTF des matrices énergétiques Al-SnO₂-PPy_X avec X la teneur massique en PPy. Le spectre d'Al/SnO₂ est ajouté. Les deux traits verticaux correspondent aux deux bandes caractéristiques du PPy (du cycle du pyrrole). L'encadré rose fait référence aux bandes d'absorption du SnO₂.

Les spectres infra-rouges montrent la présence du polymère polypyrrole dans l'ensemble des matrices énergétiques notamment à partir des bandes d'absorption à 1550 cm⁻¹ et 1480 cm⁻¹ correspondant, respectivement aux vibrations de déformation de la liaison C-C et d'élongation de la liaison C-N du cycle pyrrole (traits verticaux en **Figure 28**) [35-36]. Ces bandes mettent en évidence une forme déprotonée du polypyrrole. D'autres bandes d'absorption du polymère sont observées à 1174 cm⁻¹ (vibration d'élongation C-H/C-N, cycle pyrrole) ou encore à 1040 cm⁻¹ (vibration de déformation C-H/N-H) [35-36]. Concernant le dioxyde d'étain, les bandes caractéristiques de la liaison Sn-O sont identifiées à 669 cm⁻¹ et 620 cm⁻¹ comme pour le spectre de la thermitte binaire [8].

La microstructure des diverses matrices énergétiques a été observée par microscopie électronique à balayage. La **Figure 29** montre la caractérisation microscopique des échantillons enrichis en polypyrrole Al-SnO₂-PPy_{1,2}, Al-SnO₂-PPy_{3,2}, Al-SnO₂-PPy_{8,0} et de la nanothermitte binaire Al/SnO₂, à titre de comparaison.

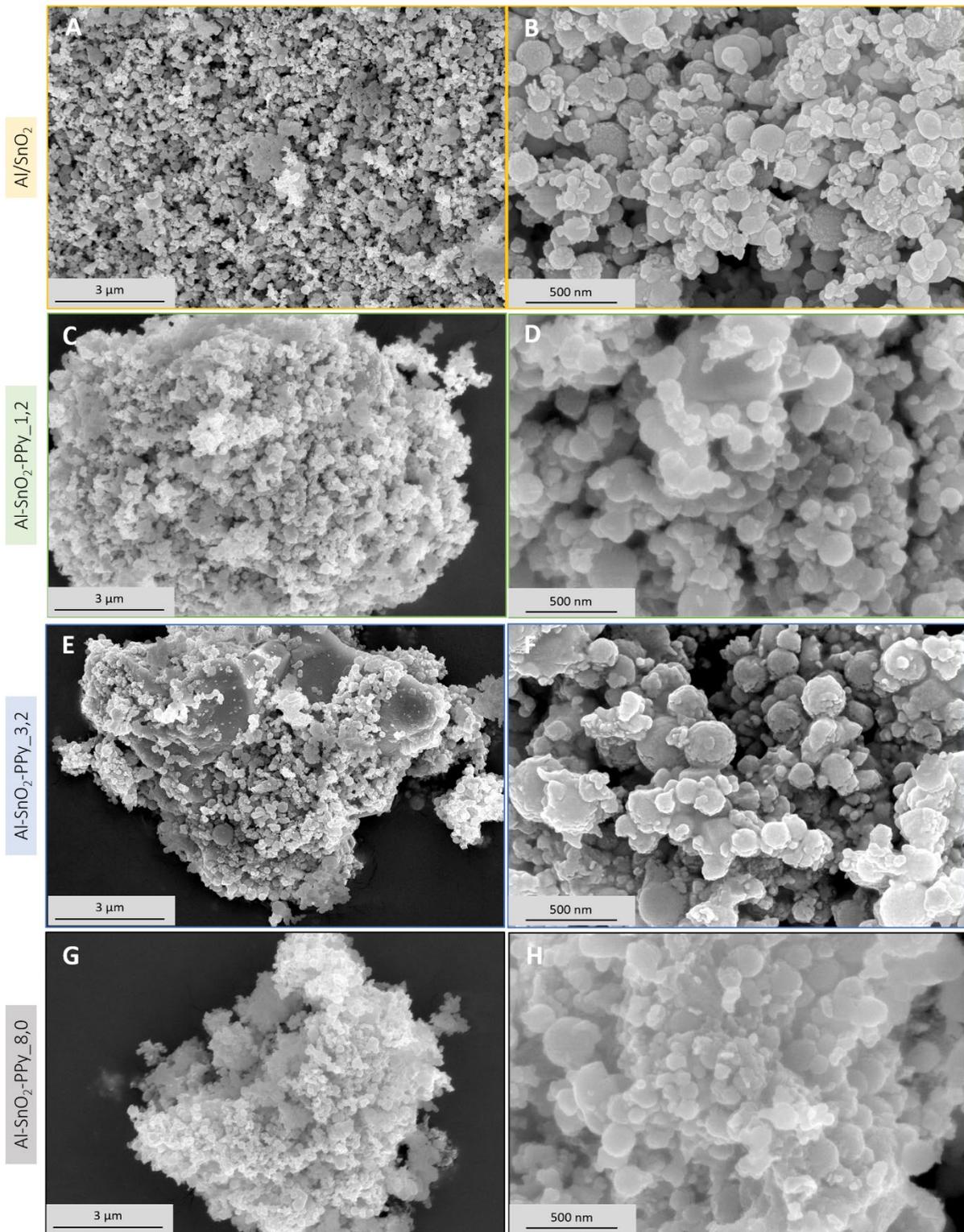


Figure 29 : Images MEB de la nanothermite binaire Al/SnO₂ (A et B) et des compositions énergétiques Al-SnO₂-PPy_{1,2} (C et D), Al-SnO₂-PPy_{3,2} (E et F) et Al-SnO₂-PPy_{8,0} (G et H)

L'analyse microscopique (**Figure 29 C D E F G H**) met en avant un arrangement particulier entre les réactifs pour les compositions enrichies en polypyrrole. En effet, il semble que les particules d'oxyde et l'aluminium se situent à la surface d'éléments massifs de tailles micrométriques pouvant

s'apparenter à l'espèce organique polymère. La microstructure de ces amas de grandes dimensions, particulièrement visible à la composition Al-SnO₂-PPy_3,2 (**Figure 29 E F**), laisse apparaître une surface lisse et tortueuse. Pour les espèces réactives, ils sont aisément identifiables à partir des clichés de la nanothermite binaire (**Figure 29 A B**) ; les particules d'aluminium sont décrites par des sphères de taille proche de 100 nm alors que les particules de SnO₂ sont sans forme définie et plus petites que les particules métalliques Al. Les réactifs pour la thermité sans le polymère sont mieux définis et très individuels. Plus le polymère est présent dans le milieu énergétique, plus il semble lier les particules entre elles, possiblement par un recouvrement plus ou moins partiel des réactifs (**Figure 29 C D E F G H**). De par sa morphologie et sa taille, le polymère est susceptible de couvrir un volume relativement important dans la matrice énergétique et ainsi faciliter la dissipation de charges électrostatiques lors de stimulus électrostatique.

La conductivité électrique des compositions énergétiques a ensuite été déterminée par la méthode 2 points décrite dans le Chapitre 2. La **Figure 30** montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction du taux de polymère dans la matière énergétique Al-SnO₂-PPy_X.

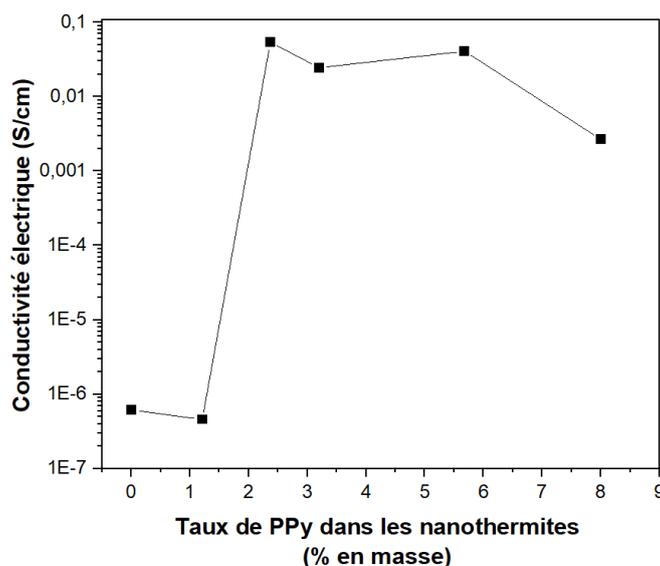


Figure 30 : Évolution de la conductivité électrique des compositions énergétiques Al-SnO₂-PPy_X en fonction de la teneur massique en PPy (X).

L'augmentation du taux de polypyrrole dans la matrice énergétique améliore de façon très significative la valeur de conductivité. À titre d'exemple, la conductivité électrique passe de $4,57 \times 10^{-7}$ S/cm pour un taux massique de 1,2 % de PPy (conductivité équivalente à la nanothermite binaire Al/SnO₂) à plus de $5,42 - 4,09 \times 10^{-2}$ S/cm pour les matrices contenant entre 2 et 6 % en masse de polymère conducteur. La baisse de conductivité enregistrée pour la matrice Al-SnO₂-PPy_8,0, peut-être la résultante de divers critères comme la morphologie du polymère [41] ou sa répartition dans le volume de la matrice. De manière générale, il apparaît que le polymère soit capable de créer une phase

conductrice continue de grande dimension dans le milieu, ce qui est en accord avec les observations réalisées par microscopie électronique (**Figure 29 C D E F**) où des particules microniques de polymères sont décorées par les espèces réactives aluminium et dioxyde d'étain. Ainsi, par l'arrangement du polymère de façon continue dans le milieu énergétique une meilleure conductivité électrique est notée.

III.2. Sensibilités des nanothermites Al-SnO₂-PPy_X

Les sensibilités des compositions énergétiques Al-SnO₂-PPy ont été étudiés suivant des sollicitations mécaniques et électrostatiques. Les valeurs de sensibilités relevées sont rassemblées dans le **Tableau 10** et accompagnées des valeurs de la nanothermites binaire Al/SnO₂.

Tableau 10 : Valeur de sensibilités (DES, impact, friction) des matrices énergétiques Al-SnO₂-PPy_X en fonction de la teneur massique du polypyrrole (X). Les valeurs seuils de la nanothermite Al/SnO₂ sont ajoutées au tableau comme valeur de comparaison. Les valeurs en **violet** correspondent aux valeurs de sensibilités en dessous des références de tests de sensibilités.

Teneur massique PPy (X) dans Al-SnO ₂ -PPy	0	1,2	2,4	3,2	5,7	8,0
DES (mJ)	< 0,14	< 0,21	4,23	16,91	16,91	27,71
Impact (J)	> 100	> 100	> 100	95	> 100	> 100
Friction (N)	> 360	168	160	324	240	> 360

Sensibilité à la décharge électrostatique

La nanothermite binaire est extrêmement sensible à la décharge électrostatique avec une valeur (< 0,14 mJ) inférieure à la capacité de chargement du corps humain évaluée entre 7 et 20 mJ [14-17]. D'après le **Tableau 10**, l'introduction de PPy permet de relever le seuil à la décharge électrostatique dès 2,4 % en masse de polymère (4,23 mJ vis-à-vis de < 0,14 mJ pour Al/SnO₂). L'augmentation de polymère dans le milieu permet de relever graduellement le seuil de sensibilité jusqu'à 27,71 mJ pour un taux massique de polymère de 8 %. Bien qu'au-dessus de la capacité de décharge du corps humain,

cette valeur reste toute de même relativement basse comparée à d'autres valeurs de désensibilisation obtenues avec des taux de polymère similaires mais ajouté de façon différente au sein du mélange énergétique Al/SnO₂ comme par exemple lors de l'introduction de PPy par le composite SnO₂-PPy précédemment décrit (à t = 0 h, DES = 246,40 mJ pour 8,4 % de PPy). Il apparaît donc que l'organisation entre le polymère et les composants réactifs de la nanothermite (Al, SnO₂) ne permette pas une dissipation des charges optimales. Cela peut s'expliquer du fait de la présence de l'aluminium et du dioxyde d'étain en surface du polymère (**Figure 29**). Dès lors, dans certaines zones du volume d'échantillon mis en œuvre pour le test à l'étincelle, il ne peut être exclu que ces particules métalliques et oxyde ne reçoivent les charges électrostatiques générées par l'étincelle avant la phase conductrice polypyrrole. Ainsi, l'initiation de la matrice peut s'opérer à plus basse énergie (seuil de sensibilité bas) que pour les systèmes où le polymère est intimement lié à l'un des composants – comme c'est le cas lors de la préparation des composites hybrides SnO₂-PPy - ce qui permet de dissiper rapidement les charges puisqu'une meilleure distribution des trois espèces est réalisée à l'échelle locale (nm). C'est pourquoi, malgré des conductivités électriques élevées (déterminées sous compression), les valeurs de sensibilité à la décharge électrostatique (évaluées sur des poudres pulvérulentes) restent peu élevées, comme par exemple pour Al-SnO₂-PPy-2,4 où une conductivité électrique de $5,42 \times 10^{-2}$ S/cm ne permet pas de dépasser une valeur à la DES de 4,23 mJ. À titre de comparaison, une conductivité électrique d'un même ordre de grandeur ($\sigma = 2,78 \times 10^{-2}$ S/cm) pour la composition énergétique Al/SnO₂-PPy formulée à partir d'un composite SnO₂-PPy (détaillé dans la grande partie précédente) a permis d'atteindre une valeur à la DES de 120,74 mJ.

Sensibilité à la friction

Concernant la sensibilité à la friction, la nanothermite Al/SnO₂ est insensible à cette sollicitation avec une valeur supérieure à 360 N, soit bien au-dessus de la norme fixée pour le transport [10,12]. Les nanothermites ternaires Al-SnO₂-PPy montrent quant à elles une faible sensibilisation lors du phénomène de friction [12-13]. Néanmoins, les valeurs seuils restent supérieures à la réglementation internationale en vigueur (80 N, [10,12]). Cette sensibilisation peut s'expliquer par l'organisation particulière entre le polymère, l'aluminium et l'oxyde, avec le polymère pouvant se situer à l'interface des espèces réactives Al et SnO₂.

Comme évoqué précédemment dans le cas des composites SnO₂-PPy au sein des nanothermites Al/SnO₂-PPy, le phénomène de sensibilisation pour de faibles teneurs massiques en polymère peut être expliqué par la décomposition thermique du polymère ayant lieu avant l'allumage de la

composition énergétique. La formation de points chauds peut alors engendrer une initiation précoce de la réaction d'aluminothermie, d'où une sensibilisation à cette sollicitation.

Sensibilité à l'impact

D'après le **Tableau 10**, les compositions ternaires montrent des valeurs similaires à la thermitte binaire c'est-à-dire bien au-dessus des normes internationales autorisant le transport sur voies publiques (2 J [10-11]). Les compositions sont de plus listées comme matériaux énergétiques insensibles puisque faisant apparaître des seuils de sensibilités bien supérieures à 40 J [11,13]. L'influence du polymère reste néanmoins difficilement mesurable du fait que la plupart des valeurs seuils se situent au-delà des limites de mesure de l'appareillage utilisé. À noter que la valeur de sensibilité la plus basse à 95 J est, expérimentalement, proche de 100 J. Il est alors difficile de parler de variation de sensibilité dans ce cas précis.

III.3. Réactivité des nanothermites Al-SnO₂-PPy_X

Le comportement réactif des compositions énergétiques Al-SnO₂-PPy a été évalué en milieu ouvert, à l'aide d'un allumage optique comme déjà évoqué précédemment (**Figure 31**). À titre de comparaison la réaction Al/SnO₂, sans polymère, est également rappelée (**Figure 31 a**).



Figure 31 : Images de combustion par allumage optique des mélanges énergétiques par la synthèse one pot : (a) Al/SnO₂, (b) Al-SnO₂-PPy_{1,2}, (c) Al-SnO₂-PPy_{2,3}, (d) Al-SnO₂-PPy_{3,2}, (e) Al-SnO₂-PPy_{5,7} et (f) Al-SnO₂-PPy_{8,0}. L'intervalle de temps entre chaque image est de 1 ms.

D'après les séquences d'images de combustions présentées à la **Figure 31**, pour une teneur en polypyrrole de 1,2 % en masse, la réactivité de la nanothermite est maintenue à un bon niveau (**Figure 31 b**). Le phénomène de combustion reste extrêmement rapide et violent à l'instar de la nanothermite classique binaire Al/SnO₂ (**Figure 31 a**). La durée de réaction a été déterminée proche de $5,0 \pm 0,1$ ms soit légèrement supérieure à celle de la nanothermite Al/SnO₂ ($4,6 \pm 0,1$ ms).

Par la suite, l'augmentation de la teneur massique de polymère conduit à une dégradation de la réactivité (**Figure 31 c d e f**). Alors qu'un allongement de la durée de combustion est remarqué pour la formulation Al-SnO₂-PPy_{2,4} avec une durée estimée à $48,0 \pm 1,0$ ms, les compositions ayant une teneur massique supérieure, Al-SnO₂-PPy_{3,2} et Al-SnO₂-PPy_{8,0} ne présentent plus aucune réactivité ; ce qui est regrettable étant donné une désensibilisation à l'étincelle proche de la capacité de décharge du corps humain. La nanothermite Al-SnO₂-PPy_{5,7} affiche une combustion incomplète (phénomènes de crépitements). Il apparaît donc que l'agencement du polymère dans le milieu énergétique soit un frein à la réaction de combustion. La présence du polymère en éléments massifs couplés aux propriétés d'isolants thermiques entrave fortement les propriétés réactives des nanothermites élaborées.

À titre de comparaison, pour des taux similaires en polymère, les nanothermites précédemment formulées à l'aide de composites SnO₂-PPy présentaient des combustions complètes (**Figure 23, Figure 24, Figure 25**). L'impact de la polymérisation du pyrrole en présence des deux constituants de la nanothermite est donc un désavantage pour le maintien du comportement réactif.

III.4. Conclusion intermédiaire

Afin de proposer une structuration comprenant l'additif et les composants de la nanothermite, une synthèse en une étape a été proposée (« one-pot synthesis ») combinant l'élaboration de la nanothermite et la polymérisation du pyrrole. Cette synthèse permet de s'affranchir de l'étape concernant l'additif (que ce soit la synthèse de ce dernier ou du composite réactif-additif) et donc de proposer une voie originale dans la synthèse des nanothermites désensibilisées et réactives. Plusieurs compositions énergétiques sont formulées avec une teneur massique en polypyrrole modulée entre 1 et 8 %. D'un point de vue microstructural, il est apparu que le polymère puisse être décrit par des particules massives recouvertes par les particules d'oxyde SnO₂ et d'aluminium. Il semble que cette organisation particulière permette de créer une phase conductrice continue dans le milieu ce qui explique l'amélioration très significative de la conductivité électrique lors de l'introduction de polymère : alors que la thermitte binaire présente une conductivité de l'ordre de 10^{-7} S/cm, pour Al-SnO₂-PPy_{2,4} la conductivité est de 10^{-2} S/cm. Néanmoins, les résultats sont peu encourageants autant vis-à-vis de la désensibilisation à la décharge électrostatique que de la réactivité. Le relèvement de seuil à la DES requiert un taux non négligeable de polymère, de l'ordre de 8 % en masse, pour pouvoir se situer au-dessus de la valeur de référence ($27,71 \text{ mJ} > 20 \text{ mJ}$: capacité de décharge du corps

humain). L'accumulation de charges est possible sur les espèces réactives Al et SnO₂ conduisant à une sensibilité à la DES malgré l'ajout de polymère. L'additif conducteur n'étant pas suffisamment présent en surface de ces espèces réactives, la dissipation de charges est rendue plus difficile d'où une sensibilité à l'étincelle qui n'est pas relevée par l'introduction de polymère. Cependant, il semble que la structuration entre les trois composants influence beaucoup moins les sensibilités mécaniques, dont les seuils sont conservés à de très hautes valeurs (au-dessus des normes internationales pour le transport). Concernant la réactivité, cette synthèse ne permet pas de conserver une réaction de combustion lors de l'augmentation de la teneur massique de polymère. À titre d'exemple, une extinction de la réactivité est observée pour un taux de polypyrrole au moins équivalent à 3,2 % massique (seuil à la DES de 16,91 mJ). L'importante perte de réactivité apparaît être en lien avec la microstructure des compositions énergétiques et plus précisément la présence d'éléments massifs de polymère, isolant thermique, qui peuvent s'apparenter à des obstacles thermiques pour la propagation de la combustion et conduire à une perte non négligeable de réactivité (voire extinction).

Conclusion

Ce chapitre a mis en valeur l'ajout de polymères conducteurs structurés avec un ou plusieurs réactifs de la nanothermite Al/SnO₂ afin de désensibiliser ces compositions énergétiques.

L'introduction de la polyaniline ou du polypyrrole structuré avec l'oxyde d'étain (IV) (SnO₂-PAni, SnO₂-PPy) a permis de moduler les sensibilités mécaniques et électrostatiques des compositions énergétiques. Les teneurs massiques en polymère conducteur ont été comprises entre 1 et 15 %. Ainsi, il est montré que l'impact de la structuration du polymère (indépendamment polyaniline et polypyrrole) avec l'oxyde est faible sur les sensibilités mécaniques, leurs seuils se situant au-delà des réglementations en vigueur pour le transport de matériaux énergétiques. Au niveau de la sollicitation à la décharge électrostatique, l'apport de la structuration de l'additif avec un composant de la nanothermite est plus marqué. Par l'introduction de l'additif sous forme de composite oxyde-polymère, le relèvement du seuil à la DES est possible dès de faibles teneurs massiques de polymère (DES = 47,27 mJ pour 2 % de PAni et DES = 24,12 mJ pour 4,2 % de PPy) conduisant à une manipulation plus sûre pour l'utilisateur. De plus larges quantités sont nécessaires pour atteindre un relèvement de seuil à cette sollicitation dans le cas d'un ajout pulvérulent d'additifs (Chapitre 4), pour rappel : 50 % en masse de PAni sont requis pour atteindre la valeur seuil de 38,15 mJ et pour les nanotubes de PPy synthétisé il faut 30 % en masse pour une valeur de sensibilité de 61,75 mJ. Par l'élaboration de composite oxyde-polymère conducteur, la dissipation de charges est facilitée à la surface des réactifs en raison d'un réseau conducteur continu en tout point de la composition énergétique. Néanmoins, cette bonne répartition du polymère dans la composition énergétique semble être néfaste pour la réactivité. De plus forts ralentissements de la réactivité (en milieu ouvert et fermé) sont observés lors de l'ajout de polymère sous forme de composite par rapport à un ajout pulvérulent. Dans ce cas, les propriétés d'isolants thermiques du polymère jouent un rôle de barrière thermique d'autant plus marqué quand le polymère est réparti de manière homogène dans la composition.

La structuration de l'additif avec les deux composants de la nanothermites, l'aluminium et le dioxyde d'étain, a également été réalisée (Al-SnO₂-PPy). Pour ce faire, une synthèse originale a été proposée couplant à la fois la polymérisation du pyrrole et la formulation de la nanothermite, appelée synthèse « one-pot ». L'aluminium et le dioxyde d'étain s'organisent autour d'éléments massifs de polymère. Au niveau des résultats de sensibilités, il n'y a pas d'influence majeure sur les sensibilités mécaniques (impact et friction) lors de l'ajout de polymère. En revanche, au niveau de la sensibilité à la décharge électrostatique, le relèvement de ce seuil requiert 8 % en masse de polypyrrole (DES = 27, 71 mJ) pour dépasser la valeur de référence de décharge du corps humain (estimée à 20 mJ). Il s'agit d'une plus

forte teneur massique en polymère par rapport à des compositions basées sur une structuration oxyde-polymère (SnO_2 -PAni ou SnO_2 -PPy) pour atteindre un seuil de sensibilité ne présentant plus de risques. Il apparaît que l'organisation entre les trois composants dans le cas de la synthèse one-pot permet une accumulation de charges aisée, par rapport à un composite SnO_2 -PAni ou SnO_2 -PPy, en raison de l'arrangement des espèces réactives Al et SnO_2 en surface du polypyrrole, qui ne dissipent pas rapidement les charges comme le polymère conducteur. Concernant la réactivité, les compositions énergétiques présentent des propriétés réactives se dégradant fortement en fonction de la teneur massique de polymère. Une extinction complète de la réaction est même relevée pour le plus haut taux massique de polymère (8 %). Ceci est d'autant plus dommageable que cette dite composition présente le relèvement de seuil le plus intéressant à la décharge électrostatique. Il semble donc que ce type de compositions énergétiques montre les limites de la structuration d'un additif avec les réactifs de la nanothermite.

Références bibliographiques

- [1] Sposito G., The environmental chemistry of aluminum Second Edition, *Lewis Publishers*, London, 1996.
- [2] Zhang B., Du Y., Zhang P., Zhao H., Kang L., Han X., Xu P., Microwave Absorption enhancement of Fe₂O₃/Polyaniline Core/Shell hybrid microsphere with controlled shell thickness, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 130 (3), 1909-1916.
- [3] Arenas M.C., Andablo E., Castano V.M., Synthesis of conducting polyaniline nanofibers from single and binary dopant agents, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, 10, 549-554.
- [4] Wang M.S., Wang Z.Q., Chen Z.L., Tang Z.L., Luo H.Y., Huang Y., Li W. Xu W., One dimensional and coaxial polyaniline@tin dioxide@multi-wall carbon nanotubes as advanced conductive free anode for lithium ion battery, *Chem. Eng. J.*, 2018, 334, 162-171.
- [5] Manivel P., Ramakrishnan S., Kothurkar N.H., Balamurugan A., Popandian N., Mangalaraj D., Viswanathan C., Optical and electrochemical studies of polyaniline/SnO₂ fibrous nanocomposites, *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48, 640-645.
- [6] Trchova M., Stejskal J., Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2011, 83 (10), 1803-1817.
- [7] Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N., Facile synthesis of polyaniline nanotubes using reactive oxide templates for high energy density pseudocapacitors, *J. Mater Chem. A*, 2013, 10, 3315-3324.
- [8] Amalric-Popescu D., Bozon-Verduraz F., Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂, *Catal. Today*, 2001, 70, 139-154.
- [9] Tang S.J., Wang A.T., Lin S.Y., Huang K.Y., Yang C.C., Yeh J.M., Chiu K.C., Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl, *Polymer J.*, 2011, 43, 667-675.
- [10] United Nations (UN) Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*, Seventh revised edition, ST/SG/AC.10/11/Rev.7, New-York and Geneva, 2019.
- [11] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Impact Sensitivity Tests*, No. 4489 ed01, Brussels, Belgium, 1999, 1-26.
- [12] Military Agency for Standardization (MAS), *Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Friction Sensitivity Tests*, No. 4487 ed02, Brussels, Belgium, 2009, 1-18.
- [13] Piercey D.G, Klapötke T.M., Nanoscale aluminium-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials, *Central Euro. J. Energ. Mater.*, 2010, 7 (2), 115-129.
- [14] Greason W.D., Electrostatic discharge characteristics for the human body and circuit pack, *J. Electrostat.*, 2003, 59 (3-4), 285-300.
- [15] Berger N., Denozière M., Gilet J-C., Guionnet D., Romat H., Electricité statique, INRS, ED 874, 2004.
- [16] Moureaux P., Poyard J-L., Phénomènes électrostatiques – Risques associés et prévention, INRS, ED 6354, 2019.
- [17] Talawar M.B., Agrawal A.P., Wani D.S., Bansode M.K., Gore G.M., Primary explosives: electrostatic discharge ignition, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics, *J. Hazard Mater.*, 2006, 137 (2), 1074-1078
- [18] Weir C., Pantoya M.L., Ramachandran G., Dallas T., Prentice D., Daniels M., Electrostatic discharge sensitivity and electrical conductivity of composite energetic materials, *J. Electrostat.*, 2013, 71(1), 77-83.
- [19] Shaw W.L., Dlott D.D., Williams R.A., Dreizin E.L., Ignition of nanocomposite thermites by electric spark, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2014, 39 (3), 444-453.
- [20] Gibot P., Goetz V., SnO₂-polyaniline composites for the desensitization of Al/SnO₂thermite composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, 137 (32), 48947.
- [21] Dmitrieva E., Dunsch L., How linear is “linear” polyaniline?, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115 (20), 6401-6411.
- [22] Song G., Han J., Bo J., Guo R., Synthesis of polyaniline nanostructures in different lamellar liquid crystal and application to lubrication, *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 715-720.

- [23] Nath C., Kumar A., Syu K.Z., Kuo Y.K., Heat conduction in conducting polyaniline nanofibers, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103 (12), 121905.
- [24] Prokes J., Varga M., Krivka I., Rudajevova A., Stejskal J., The influence of compression pressure on transport properties of polyaniline, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 5038.
- [25] Joshi G.P., Saxena N.S., Sharma T.P., Dixit V., Mishra S.C.K., Thermal transport in chemically doped polyaniline materials, *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, 64 (12), 2391-2396.
- [26] Chen J.K, Huang I.S., Thermal properties of aluminium-graphite composites by powder metallurgy, *Composites, Part B*, 2009, 44 (1), 698-703.
- [27] Kumari L., Zhang T., Du G.H, Li W.Z., Wang Q.W., Datye A., Wu K.H., Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68 (9), 2178-2183.
- [28] Zhan G-D., Mukherjee A.K., Carbon Nanotube Reinforced Alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical and thermal properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, 1 (2), 161-171.
- [29] Fayette S., Smith D.S., Smith A., Martin C., Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20 (3), 297-302.
- [30] Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity eat conduction in conducting polyaniline nanofibers, *J. Appl. Phys.*, 1961, 32, 1679.
- [31] Shen J., Qiao Z., Wang J., Yang G., Chen J., Li Z., Liao X., Wang H., Zachariah M.R., Reaction mechanism of Al-CuO nanothermites with addition of multilayer graphene, *Thermochim. Acta*, 2018, 666, 60-65.
- [32] Pantoya M.L., Granier J.J., Combustion Behaviour of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, 2005, 30 (1), 53-62.
- [33] Sapurina I., Li Y., Alekseeva E., Bober P., Trchova M., Moravkova Z., Stejskal J., Polypyrrole nanotubes: the tuning of morphology and conductivity, *Polymer*, 2017, 113, 247-258.
- [34] Stejskal J., Trchova M., Conducting polypyrrole nanotubes: a review, *Chem. Pap.*, 2018, 72, 1563-1595.
- [35] Stejskal J., Trchova M., Bober P., Morvkova Z., Kopecky D., Vrnata M., Prokes J., Varga M., Watzlova E., Polypyrrole salts and bases: superior conductivity of nanotubes and their stability towards the loss of conductivity by deprotonation, *RSC Adv.*, 2016, 91, 88382-88391.
- [36] Blinova N.V., Stejskal J., Trchova M., Prokes J., Omastova M., Polyaniline and polypyrrole: a comparative study of the preparation, *Eur. Polym. J.*, 2007, 43 (6), 2331-2341.
- [37] Varga M., Kopecky D., Kopecka J., Krivka I., Hanus J., Zhigunov A., Trchova M., Vrnata M., Prokes J., The ageing of polypyrrole nanotubes synthesized with methyl orange, *Eur. Polym. J.*, 2017, 96, 176-189.
- [38] Hardt AP., Shock initiation of thermite, *Proc. 13th Int. Pyro. Sem.*, 1988, 425-438.
- [39] Davis J.J., Woody D.L., Reactions in neat porous metal/metal and metal/oxide mixtures under shear induced plastic flow conditions, *Proc. Int. Conf. Metall. Mater. Appl. Shock-wave High-Strain-Rate Phenom.*, El Paso Texas, 1995, 661-668.
- [40] Misra S., Bharti M., Singh A., Debnath A.K., Aswal D.K., Hayakawa Y., Nanostructured polypyrrole: enhancement in thermoelectric figure of merit through suppression of thermal conductivity, *Mater. Res. Express*, 2017, 4, 085007.
- [41] Eisazadeh H., Studying the characteristics of polypyrrole and its composites, *World J. Chem.*, 2007, 2 (2), 67-74.

Conclusion générale

Conclusion

Le projet de thèse a concerné l'étude de matériaux énergétiques et plus précisément les nanothermites, formées par un mélange d'un métal réducteur et d'un oxyde métallique à l'échelle nanométrique. Ces compositions énergétiques présentent d'intéressantes propriétés de réactivité mais aussi, des sensibilités accrues aux sollicitations extérieures. En effet, il est possible de déclencher la réaction d'aluminothermie par un phénomène mécanique (impact ou friction) ou bien par une décharge électrostatique. Les nanothermites sont extrêmement sensibles à cette dernière sollicitation. Elles peuvent être aisément initiées en raison de leurs sensibilités inférieures à l'énergie que peut emmagasiner le corps humain (et qui peut ensuite se décharger spontanément et involontairement sur l'échantillon énergétique). La manipulation de telles substances par l'être humain peut donc représenter un risque. C'est pourquoi, le développement de ces compositions énergétiques doit s'effectuer en proposant des formulations garantissant une manipulation sans risque tout en maintenant des performances réactives élevées.

L'ajout d'additif au sein des nanothermites est avancé pour le développement de « nouvelles » compositions nanothermites réactives et peu sensibles. La littérature expose l'utilisation de différents types d'additifs (carbone, polymère, oxyde, métal...) en vue d'une désensibilisation. Néanmoins, si le relèvement de seuil de sensibilité est réussi, cela conduit très souvent à une forte dégradation de la réactivité. Il semble que plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour maintenir la réactivité et réduire la sensibilité, tel que le choix de l'additif, la façon d'insérer cet additif et sa concentration au sein de la nanothermite.

Les travaux de thèse se sont focalisés sur l'ajout de deux polymères conducteurs intrinsèques au sein de la nanothermite Al/SnO₂ : la polyaniline et le polypyrrole. Ces deux polymères ont été sélectionnés du fait de leurs bonnes propriétés de conduction, ce qui est un réel avantage pour éviter l'accumulation de charges à la surface des réactifs et, de ce fait, rendre moins sensible la composition énergétique à l'étincelle. De plus, ces polymères sont facilement synthétisables et bon marché proposant ainsi des compositions énergétiques ternaires accessibles pour de nombreuses applications. L'introduction de ces additifs, dans les nanothermites s'est effectué par un ajout pulvérulent de polymère dans la composition, puis par l'élaboration de composites oxyde-polymère ou aluminium-oxyde-polymère (uniquement dans le cas du polypyrrole), correspondant à une structuration entre un composant (ou les deux) de la nanothermite avec l'additif polymère. Pour chaque ajout d'additif, les sensibilités mécaniques et électrostatiques tout comme les propriétés réactives ont été étudiées. L'étude conjointe de ces deux aspects est indispensable pour proposer à la fois un système peu sensible et

réactif. En effet, les ajouts de polyaniline et polypyrrole, tous deux de nature inerte, sont susceptibles d'influencer de manière plus ou moins importante les propriétés de sensibilités et de réactivités. Ces additifs peuvent notamment mener à la formation de points chauds suivant leurs propriétés mécaniques et thermiques ; points chauds responsables du déclenchement de la réaction de combustion.

La première approche a consisté en un ajout d'additif pulvérulent dans le milieu énergétique. Quel que soit l'additif sélectionné, la polyaniline synthétisée au laboratoire ou bien le polypyrrole (produit commercial et synthétisé au laboratoire), une modulation de la teneur massique est effectuée afin de proposer des compositions aux sensibilités et réactivité variées. Ainsi, il a été possible de formuler des nanothermites ne présentant plus de danger vis-à-vis de la décharge électrostatique (risque majeur lors de la manipulation) par l'ajout de taux de polymères élevés. Lors de l'insertion de polymère en ajout pulvérulent, il est possible qu'une mauvaise dispersion des additifs au sein de la composition énergétique s'effectue notamment pour des composés nanométriques pouvant s'agglomérer aisément. Pour obtenir le relèvement de seuil, il est alors nécessaire d'ajouter de forts taux d'additif afin de créer d'une phase conductrice continue dans tout le volume de matière énergétique, permettant la dissipation des charges. En revanche, si la réactivité est maintenue pour de faibles teneurs en additif, elle se détériore en fonction de l'ajout de polymère, composé inerte, qui ne participe pas à la réaction d'aluminothermie.

La seconde approche s'est focalisée sur l'ajout de polymère via l'élaboration de structure oxyde-polymère. En structurant l'additif avec un composant de la nanothermite, une barrière physique entre les réactifs est créée. Expérimentalement, le polymère est synthétisé à la surface de l'oxyde afin de séparer l'oxyde de l'aluminium et éviter toute réaction accidentelle. Il est possible de moduler la teneur massique de polymère dans la nanothermite selon le taux présent dans le composite initial. Il a été montré que la désensibilisation est obtenue pour de plus faibles teneurs massiques en polymère que lors d'un ajout pulvérulent de polymère. La dissipation de charges est facilitée à la surface des réactifs par l'élaboration de composites oxyde-polymère conducteur et plus précisément par la présence de polymère conducteur en tout point du milieu énergétique grâce à cette organisation. Une réactivité, certes ralentie, mais acceptable est notée pour ce type de composition. Il est à souligner que dans ce cas la désensibilisation est obtenue pour une teneur massique la plus faible enregistrée dans la littérature, tout en préservant au maximum la réactivité. Puis, une structuration mettant en jeu à la fois l'aluminium, le dioxyde d'étain et l'additif polypyrrole est testée. Cette synthèse « one-pot » où la polymérisation du pyrrole et l'élaboration de la nanothermite s'effectue en une unique étape, permet de limiter les opérations de manipulations des matériaux énergétiques lors de la formulation. L'organisation entre les trois composants met en avant des particules d'aluminium et

d'oxyde d'étain (IV) se situant en surface d'éléments massifs de polymère. Ce type d'architecture ne permet pas une dissipation de charges suffisamment rapide qui se traduit par un relèvement de seuil difficile à faible teneur massique. Ce type de structuration, où la réactivité se détériore énormément avec l'augmentation de la teneur en polymère, met en avant les limites de la structuration de l'additif avec les réactifs de la nanothermite.

Finalement, ce travail de thèse, co-financé par l'ISL (Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis) et l'Agence Innovation Défense (AID) a permis de proposer des compositions nanothermites aux sensibilités atténuées, ne présentant plus de risques à la manipulation, tout en préservant les propriétés de réactivité.

Schémas bilan

La **Figure 1** et la **Figure 2** correspondent à des schémas bilan réalisés d'après les résultats établis dans les Chapitres 3, 4 et 5. Les diagrammes radars représentés permettent de comparer l'influence de l'additif en tenant compte de la façon dont il est introduit dans la composition énergétique. Plusieurs paramètres ont été étudiés telles que les propriétés de sensibilités (décharge électrostatique, impact et friction), la réactivité par le biais de la durée de combustion (déterminée en milieu ouvert), et le taux de polymère introduit. Le choix des compositions ternaires pour les différents diagrammes radars a été basé systématiquement sur la composition permettant un relèvement de seuil pour la plus faible teneur d'additif. À noter que la représentation idéale tient compte des différentes normes de sécurité (20 mJ pour la sensibilité à la décharge électrostatique, 80 N pour la sensibilité à la friction et 2 J pour la sensibilité à l'impact) et de la réactivité de la nanothermite sans additif.

La **Figure 1** montre la variation de ces paramètres lors des différents ajouts de polyaniline : ajout pulvérulent ou sous la forme d'un composite SnO₂-polyaniline, dans la nanothermite Al/SnO₂ (SA). Il en est de même pour la **Figure 2**, où les différentes propriétés sont modulées selon l'introduction du polypyrrole (par des ajouts pulvérulents de produit commercial et synthétisé puis via l'élaboration de structurations oxyde-polymère et aluminium-oxyde-polymère) au sein de la nanothermite Al/SnO₂ (AA).

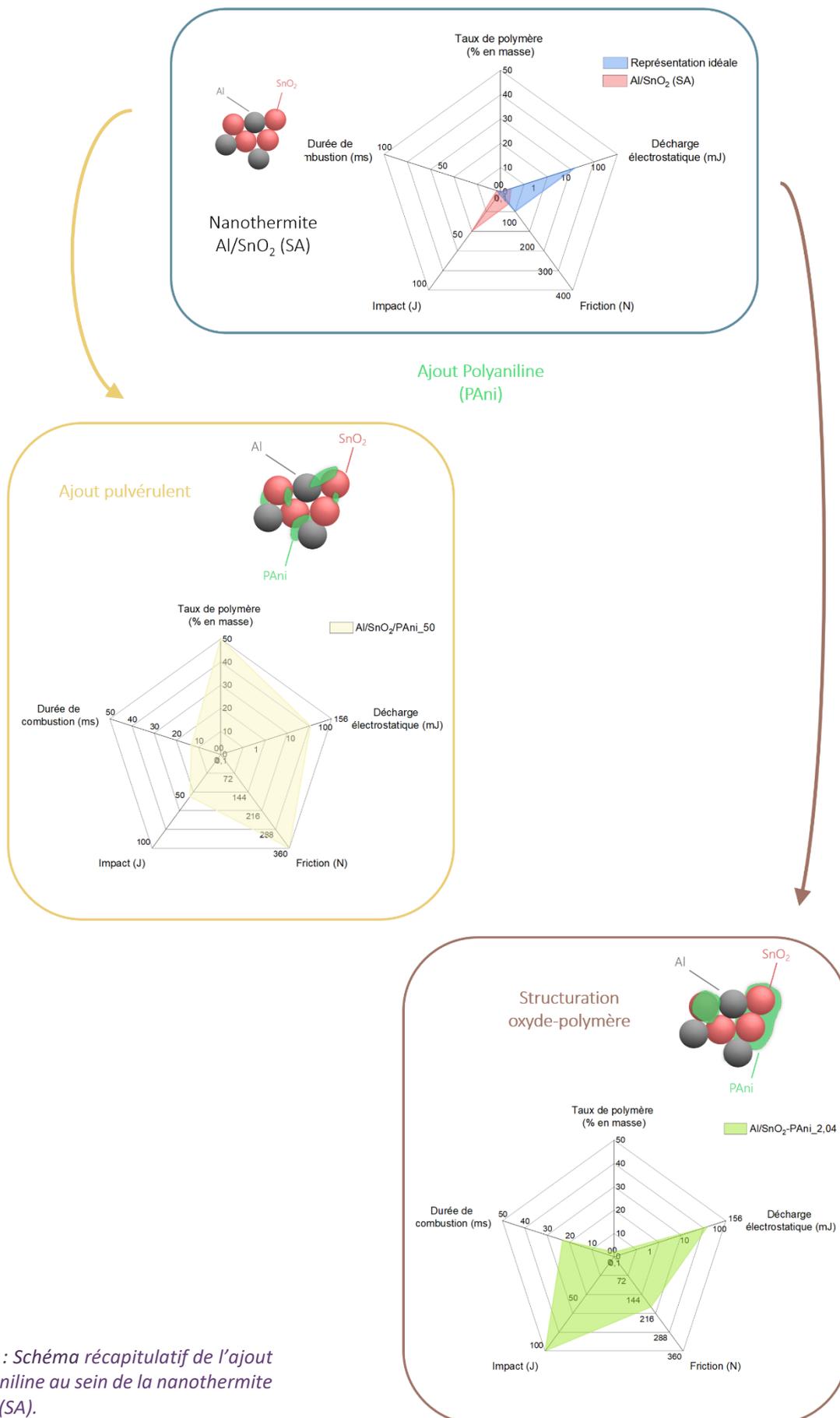


Figure 1 : Schéma récapitulatif de l'ajout de polyaniline au sein de la nanothermite Al/SnO₂ (SA).

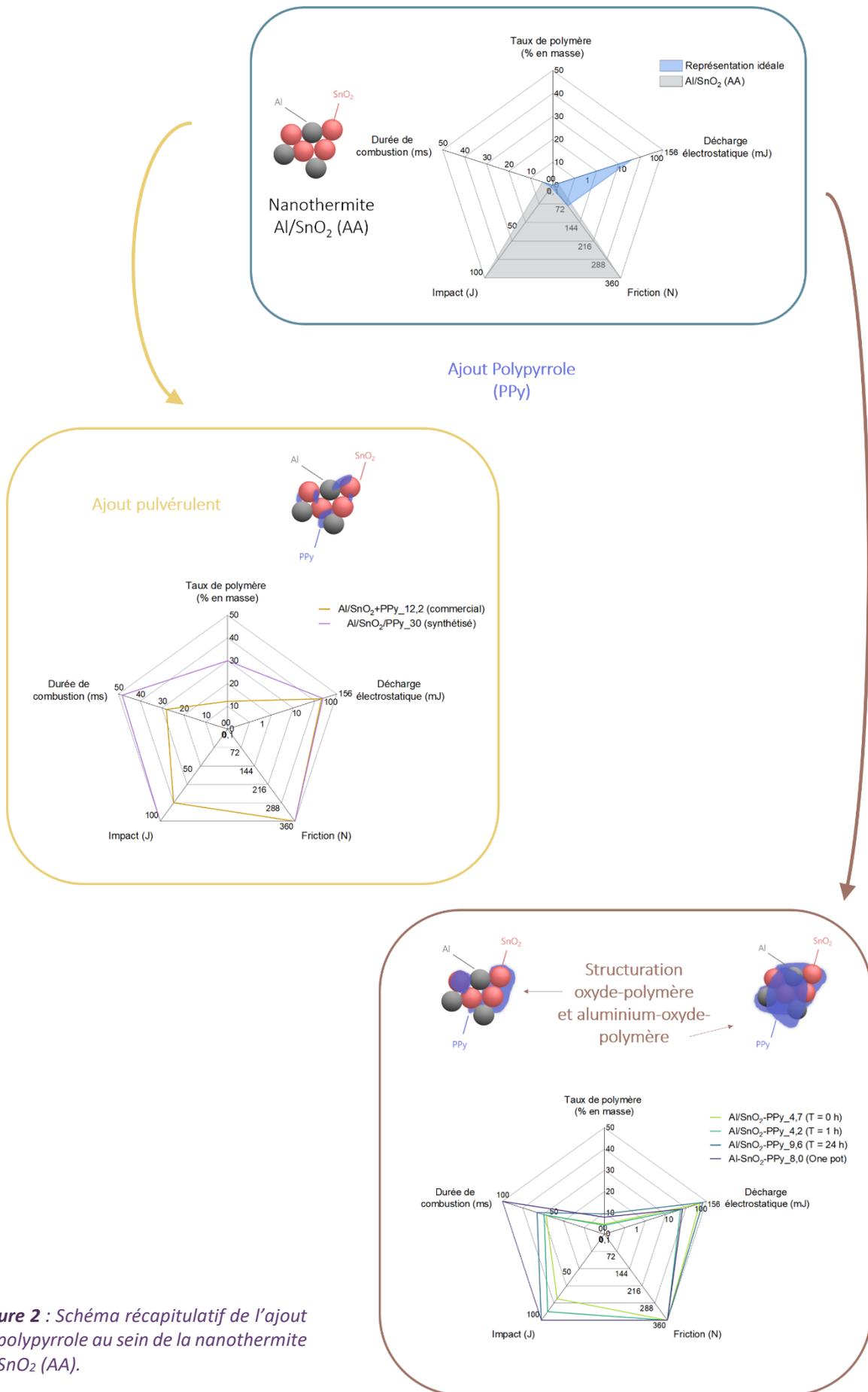


Figure 2 : Schéma récapitulatif de l'ajout de polypyrrole au sein de la nanothermite Al/SnO₂ (AA).

Perspectives

L'ajout de polymère conducteur par différents moyens d'introduction dans les nanothermites a permis l'élaboration de nanothermites désensibilisées, où le risque d'allumage accidentel est limité, tout en maintenant une réactivité acceptable.

Il a été montré dans ces travaux de thèse que certains systèmes proposés montraient des limites, en nécessitant, par exemple, d'importants taux de polymère conducteur pour pouvoir atteindre un relèvement de seuil à la décharge électrostatique, dégradant de facto la réactivité. En ce sens, des pistes d'amélioration peuvent être énoncées notamment pour disperser au mieux dans le mélange énergétique les agrégats de polymère comme les nanotubes de polypyrrole : (i) la fonctionnalisation de surface des nanotubes par des surfactants (SDS, NaDDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate), le polysorbate 80...), (ii) le changement de solvant de synthèse pour des solvants organiques (éthanol, méthanol...) ou encore (iii) l'utilisation d'ultrasons de manière plus répétée et à des temps plus longs lors du processus d'élaboration de la nanothermite. La dispersion de ces éléments à facteur de forme élevé peut alors conduire à un milieu homogène à plus bas taux de polymère et peut ainsi avoir un effet « négatif » moins important sur les propriétés réactives.

Alors que l'étude de la désensibilisation des matériaux énergétiques s'est principalement focalisée sur le relèvement du seuil de sensibilité à la décharge électrostatique, la poursuite des travaux de thèse pourrait être envisagée par un travail similaire concernant les sollicitations mécaniques, en particulier lors d'une sollicitation à la friction. D'autres types d'additifs pourraient être expérimentés comme l'ajout de matériaux à structures en couches tels que des lubrifiants secs (WS_2 , MoS_2). Grâce à leurs structures lamellaires, les lubrifiants pourraient être capables d'absorber une partie de l'énergie émise lors du phénomène de friction et, de ce fait, minimiser la quantité d'énergie reçue par la nanothermite. L'allumage de la composition énergétique demanderait alors une sollicitation plus forte pour entrer en combustion. De plus, le matériau lubrifiant pourrait s'oxyder lors de la combustion de la thermite, formant dès lors une espèce comburante vis-à-vis du métal réducteur mis en jeu dans la composition énergétique étudiée.

Annexes

Annexe 1 : Détermination de la teneur en aluminium

La teneur massique d'aluminium dans la poudre d'aluminium QNA – Intrinsic Materials utilisé lors de ces travaux de thèse a été déterminée par analyse thermogravimétrique. Cette détermination s'effectue par une oxydation de l'aluminium sous atmosphère oxydante contrôlée. La réaction d'oxydation de l'aluminium (Al) en alumine (Al_2O_3) s'écrit :



D'un point de vue expérimental, l'aluminium est chauffé selon une rampe de température de 5 °C/min jusqu'à 1400 °C sous un flux d'argon/oxygène (98/2, 100 mL/min). La **Figure 1** représente la courbe thermogravimétrique obtenue dans ces conditions.

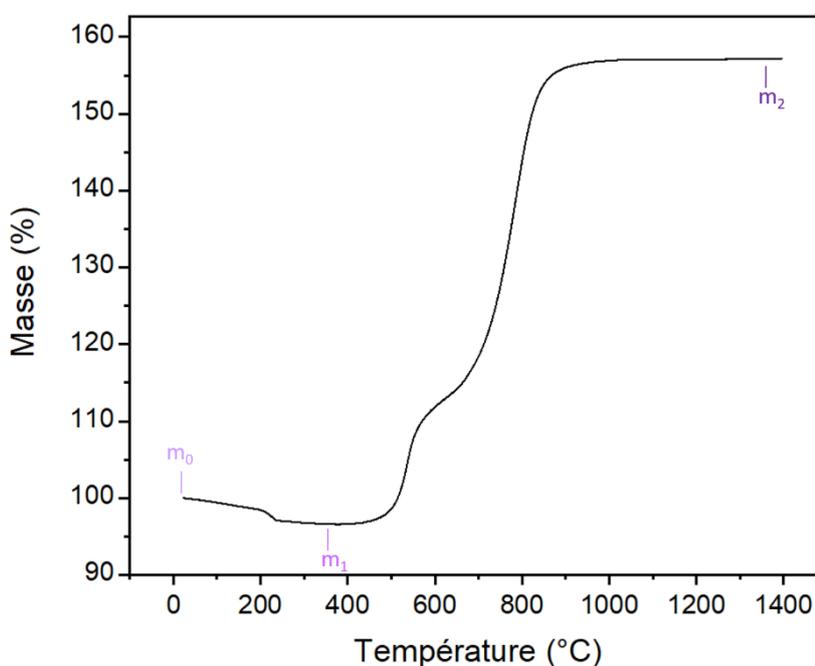


Figure 1 : Courbe thermogravimétrique de l'aluminium QNA. Les masses m_0 , m_1 et m_2 correspondent respectivement à la masse d'échantillon initial, déshydraté et oxydée. Toutes les masses sont exprimées en pourcentage.

D'après la **Figure 1**, plusieurs phénomènes peuvent être distingués :

- Tout d'abord, une perte en masse a lieu, correspondant à la déshydratation et à l'élimination des groupes hydroxyles (-OH) des particules d'aluminium (m_1).
- Ensuite, deux gains de masse successifs se produisent entre 400 et 900 °C. Il s'agit de l'oxydation de l'aluminium en alumine. Cette oxydation s'effectue en deux étapes ; la première est l'oxydation de l'aluminium solide en alumine (jusqu'à 660 °C), puis une fois la température de fusion de l'aluminium dépassée (660°C), c'est l'aluminium liquide qui est oxydé.

- Le pallier au-delà de 900 °C indique la fin de la réaction d'oxydation de l'aluminium solide et liquide. La masse m_2 est alors définie comme la masse de l'échantillon complètement oxydé. A noter que la masse d'aluminium au départ est noté m_0 , elle correspond à la masse d'aluminium pur, d'alumine et d'eau (présente dans la poudre d'aluminium).

La teneur en aluminium actif peut être calculée à partir de la formule ci-dessous :

$$Y_{Al} = \frac{\frac{m_2 - m_1}{m_{Al_2O_3} - m_{Al}} * \frac{m_1}{m_0}}{m_{Al}} \quad (\text{Équation 2})$$

Les masses d'alumine ($m_{Al_2O_3}$) et d'aluminium (m_{Al}) sont déterminées à partir des quantités de matière. En considérant que pour une mole d'alumine, on a 2 moles d'aluminium, l'équation devient alors :

$$Y_{Al} = \frac{\frac{m_2 - 1}{m_1} * \frac{m_1}{m_0}}{1.889 - 1} \quad (\text{Équation 3})$$

L'analyse thermogravimétrique de la poudre QNA a permis de déterminer la fraction massique d'aluminium égale à 69,3 %. Les fractions massiques d'alumine et d'eau sont respectivement de 27,2 % et de 3,5 %. La connaissance de cette teneur massique en aluminium est primordiale pour la formulation des nanothermites et plus précisément pour les calculs de proportions d'aluminium et d'oxyde.

Annexe 2 : Diffractogrammes RX des polymères polyaniline et polypyrrole

Ci-dessous les **Figures 1 et 2** correspondent aux diffractogrammes des deux additifs polymères utilisés dans le Chapitre 4.

La **Figure 1** représente le diffractogramme du polypyrrole commercial.

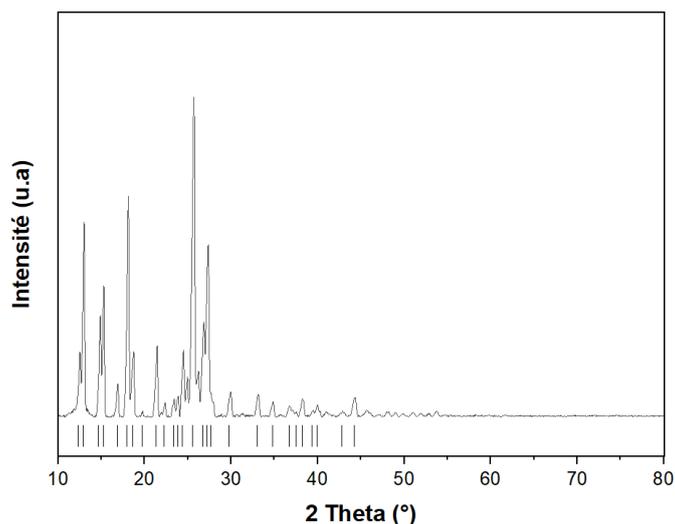


Figure 1 : Diffractogramme RX du polymère commercial. Une indexation à partir du PDF n°047-2205 est proposée.

Les nombreux pics de diffraction sont attribués au composé organique 2,4-dihydroxybenzophénone, identifié comme additif dans la synthèse du polypyrrole et participant à l'amélioration de la conductivité électrique du polymère (Chapitre 4, pages 139-140).

La **Figure 2** présente les diffractogrammes des polymères synthétisés lors du travail de thèse, le polypyrrole (Chapitre 4, pages 136-137) et la polyaniline (Chapitre 4, page 121).

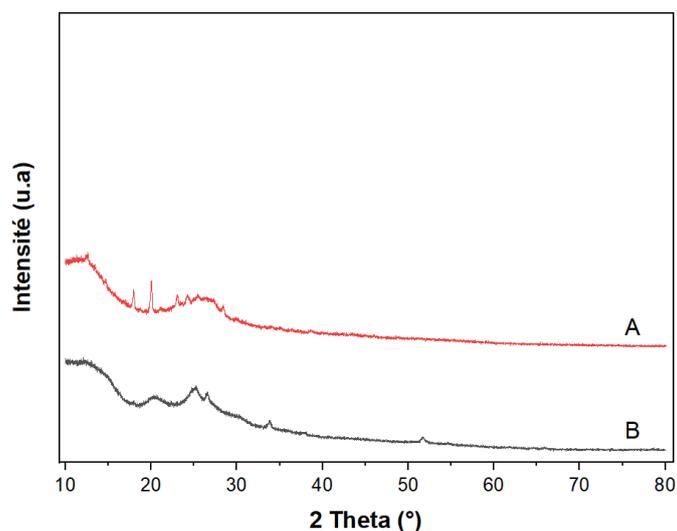


Figure 2 : Diffractogrammes RX des polymères synthétisés : (A) le polypyrrole et (B) la polyaniline.

D'après la **Figure 2**, les deux polymères sont amorphes. Les pics autour de 20° correspondent à l'arrangement régulier des « motifs » du polypyrrole et de la polyaniline, induisant une certaine cristallinité à courte distance.

Annexe 3 : Caractérisations physico-chimiques des composites

SnO₂-PPy

Les trois séries de composites SnO₂-PPy, élaborés à partir de temps d'introduction différents du SnO₂ durant la polymérisation du pyrrole (t = 0 h, t = 1 h et t = 24 h), sont caractérisés par plusieurs techniques de caractérisations. En plus de la variation du temps d'introduction de l'oxyde durant la polymérisation du pyrrole, le taux de polymère est également modulé entre 1 et 15 % en masse.

Les propriétés thermiques des différents composites SnO₂-PPy ont été caractérisées des analyses thermogravimétriques (**Figure 1**). Les interprétations de ces courbes thermogravimétriques sont disponibles dans le Chapitre 5, partie II.2.

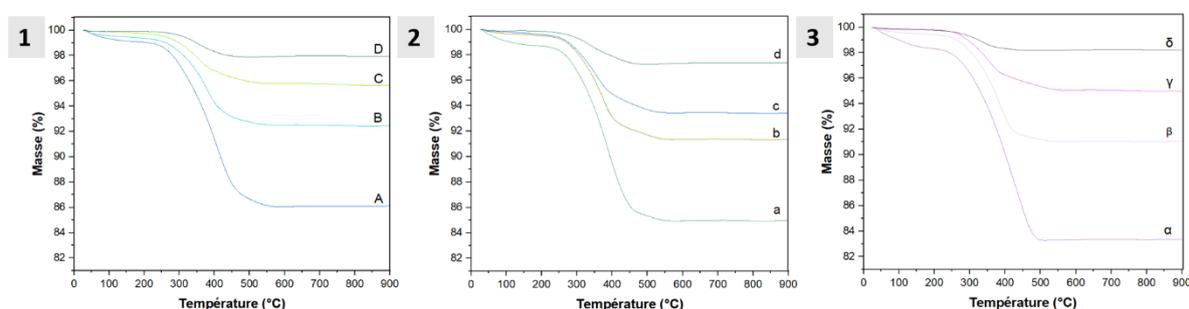


Figure 1 : Courbes thermogravimétriques sous air entre 25 et 900 °C des différentes séries SnO₂-PPy : (1) pour t = 0 h (2) pour t = 1 h et (3) pour t = 24 h.

Les pertes en masses déterminées à partir de ces différentes courbes thermogravimétriques (**Figure 1**) sont détaillées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des pertes en masses des différents composites SnO₂-PPy à partir de la **Figure 1-1** pour t = 0 h, **Figure 1-2** pour t = 1 h et **Figure 1-3** pour t = 24 h.

		1^{ère} perte en masse = Élimination eau/solvant (25 – 200 °C, %)	2nde perte en masse = Décomposition PPy (200 – 600 °C, %)
t = 0 h	SnO ₂ -PPy-A	0,9	12,9
	SnO ₂ -PPy-B	0,6	6,9
	SnO ₂ -PPy-C	0,3	4,1
	SnO ₂ -PPy-D	0,1	2,2
t = 1 h	SnO ₂ -PPy-a	1,3	13,7
	SnO ₂ -PPy-b	0,5	8,2
	SnO ₂ -PPy-c	0,4	6,2
	SnO ₂ -PPy-d	0,1	2,5

t = 24 h	SnO ₂ -PPy-α	1,7	14,9
	SnO ₂ -PPy-β	0,6	8,4
	SnO ₂ -PPy-γ	0,2	5,0
	SnO ₂ -PPy-δ	0,2	1,5

Les trois séries de composites SnO₂-PPy sont nommées d'après les teneurs massiques en polypyrrole (**Figure 2**).

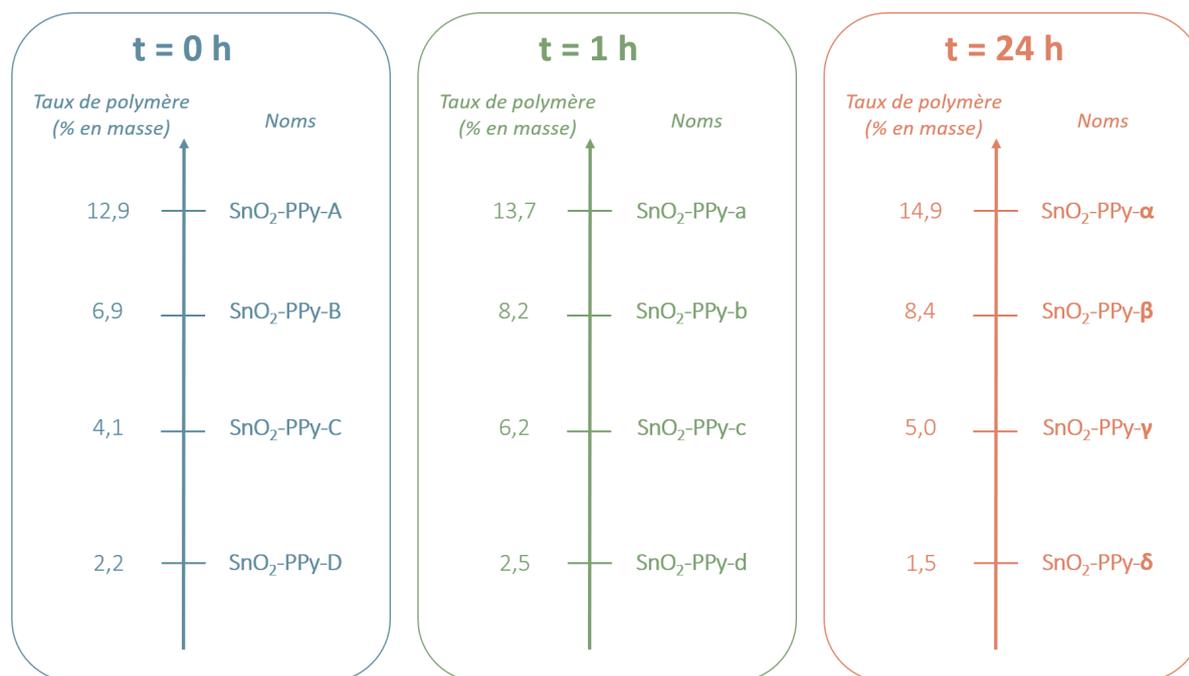


Figure 2 : Récapitulatif de la notation des composites SnO₂-PPy en fonction de la teneur massique en polymère et du temps d'introduction de l'oxyde SnO₂ durant la polymérisation.

Les différents composites ont été caractérisés par spectroscopies IRTF pour l'identification des compositions chimiques des espèces. La **Figure 3** met en évidence les spectres des composites SnO₂-PPy dont l'introduction d'oxyde s'est effectuée à t = 0 h. De même, la **Figure 4** correspond à t = 1 h et la **Figure 5** à t = 24 h. L'ensemble des composites, quel que soit le taux de polymère et le temps d'introduction de l'oxyde, montrent la présence simultanée de polypyrrole (traits verticaux) et du dioxyde d'étain (encadrés roses). Les interprétations de ces spectres sont disponibles dans le Chapitre 5, partie II.2.

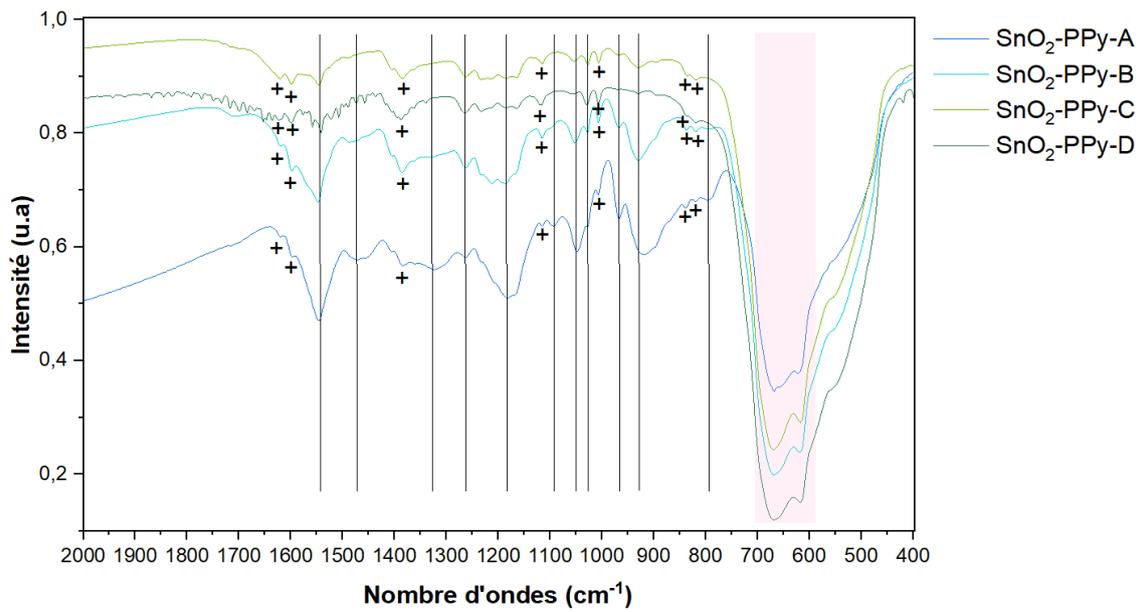


Figure 3 : Spectres IRTF des composites SnO₂-PPy à t = 0 h. Les annotations "+" sur les spectres se rapportent au méthylorange.

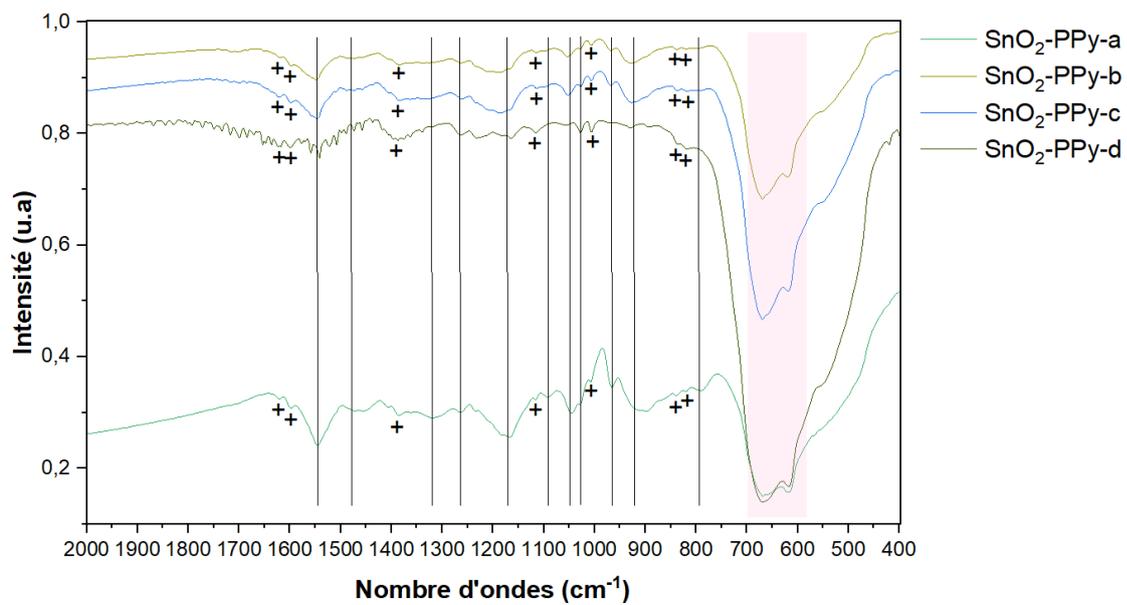


Figure 4 : Spectres IRTF des composites SnO₂-PPy à t = 1 h. Les annotations "+" sur les spectres se rapportent au méthylorange.

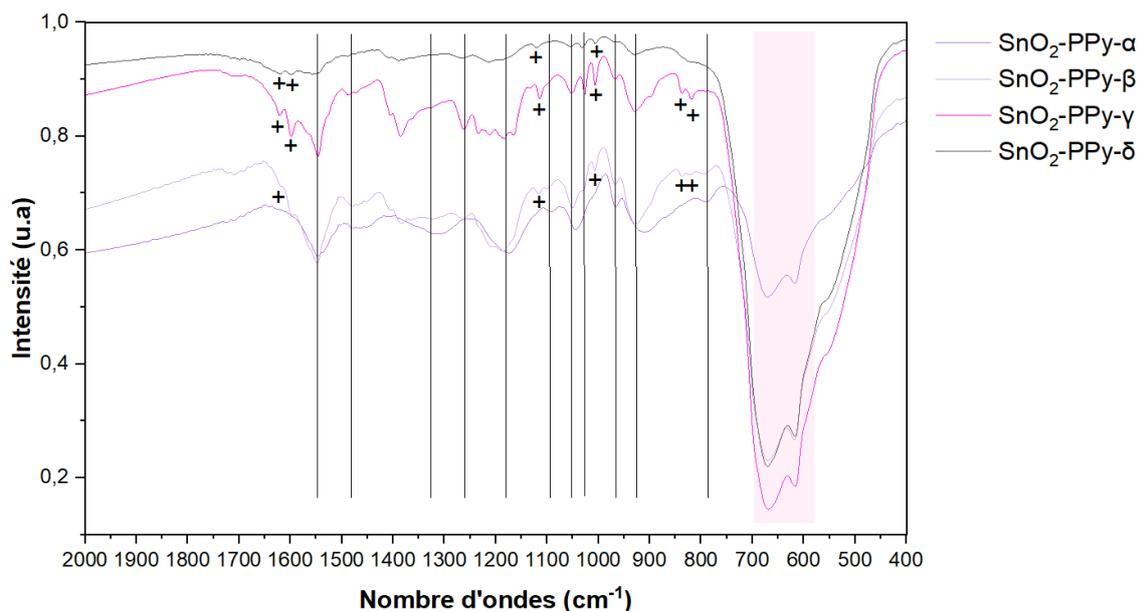


Figure 5 : Spectres IRTF des composites SnO₂-PPy à t = 24 h Les annotations " + " sur les spectres se rapportent au méthylorange.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur tous les composites SnO₂-PPy. Le **Figure 6** montre les diffractogrammes des composites SnO₂-PPy dont l'introduction des particules d'oxyde est effectuée à t = 0 h. De même, la **Figure 7** correspond à t = 1 h et la **Figure 8** à t = 24 h. Les polymères ne sont pas visibles en raison de leur caractère amorphe. Les différentes figures soulignent la cristallinité du dioxyde d'étain SnO₂ identifié à partir de la fiche PDF n° 041-1445. La polymérisation du pyrrole ne modifie pas la cristallinité de l'oxyde.

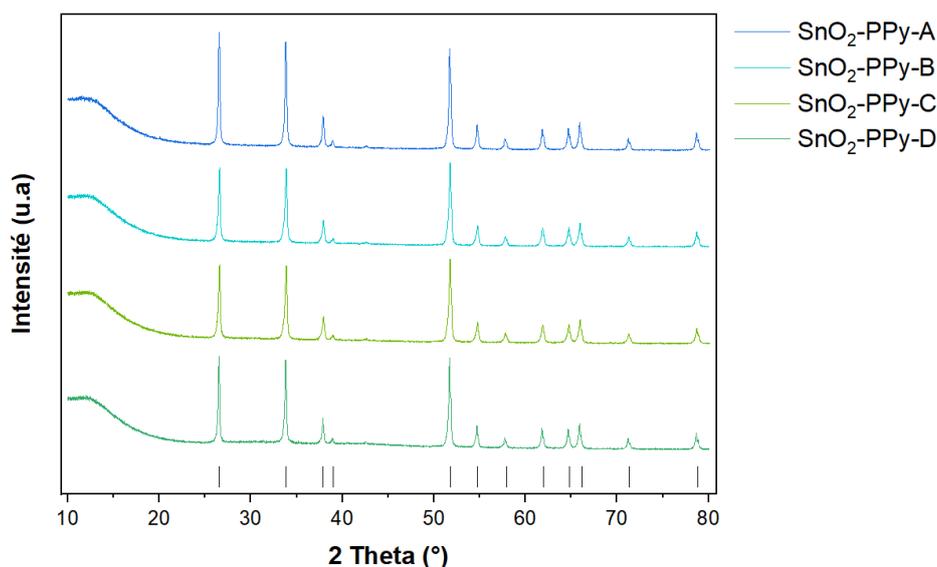


Figure 6 : Diffractogrammes des composites SnO₂-PPy à t = 0 h. Une indexation du SnO₂ à partir du PDF n° 041-1445 est proposée et est représentée par les traits verticaux.

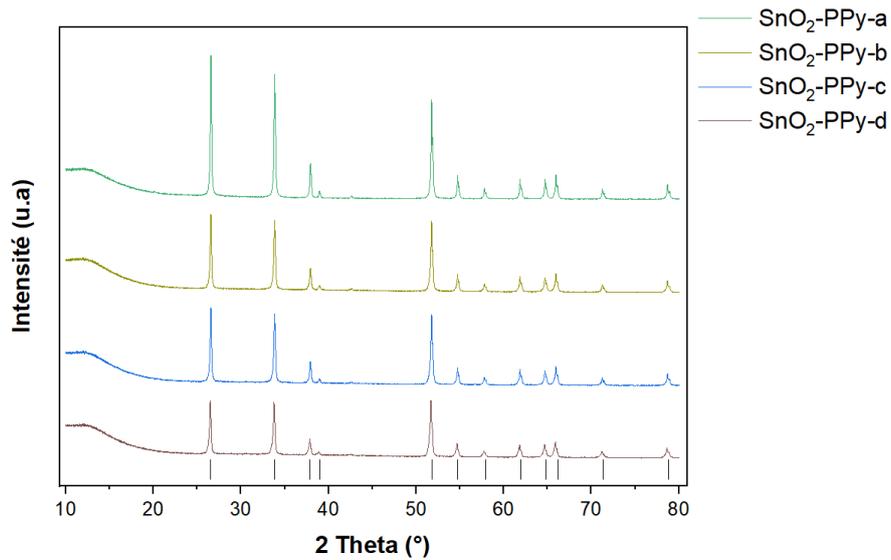


Figure 7 : Diffractogrammes des composites SnO₂-PPy à t = 1 h. Une indexation du SnO₂ à partir du PDF n° 041-1445 est proposée et est représentée par les traits verticaux.

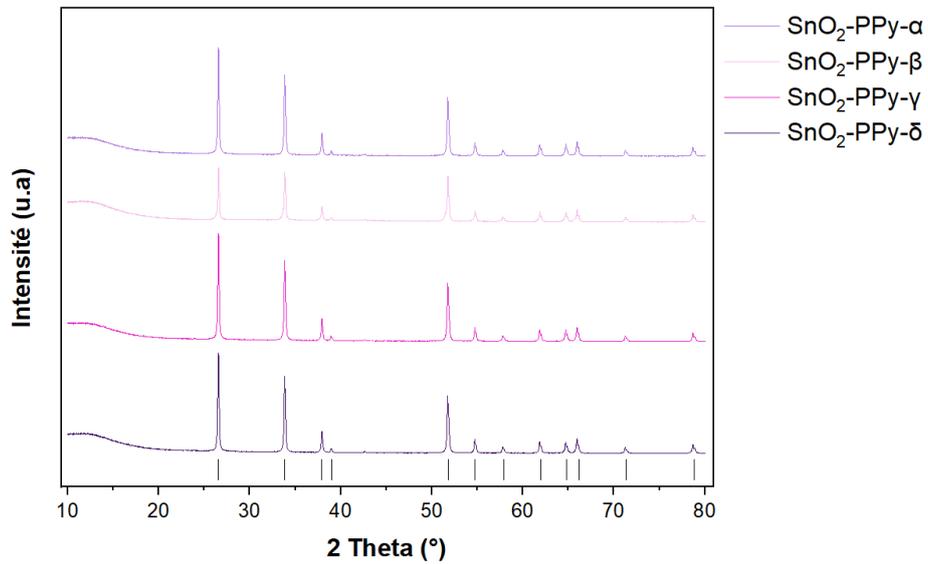


Figure 8 : Diffractogrammes des composites SnO₂-PPy à t = 1 h. Une indexation du SnO₂ à partir du PDF n° 041-1445 est proposée et est représentée par les traits verticaux.

La conductivité électrique a aussi été déterminée pour l'ensemble des composites SnO₂-PPy (**Figure 9**). Des interprétations sont disponibles dans le Chapitre 5, partie II.2.

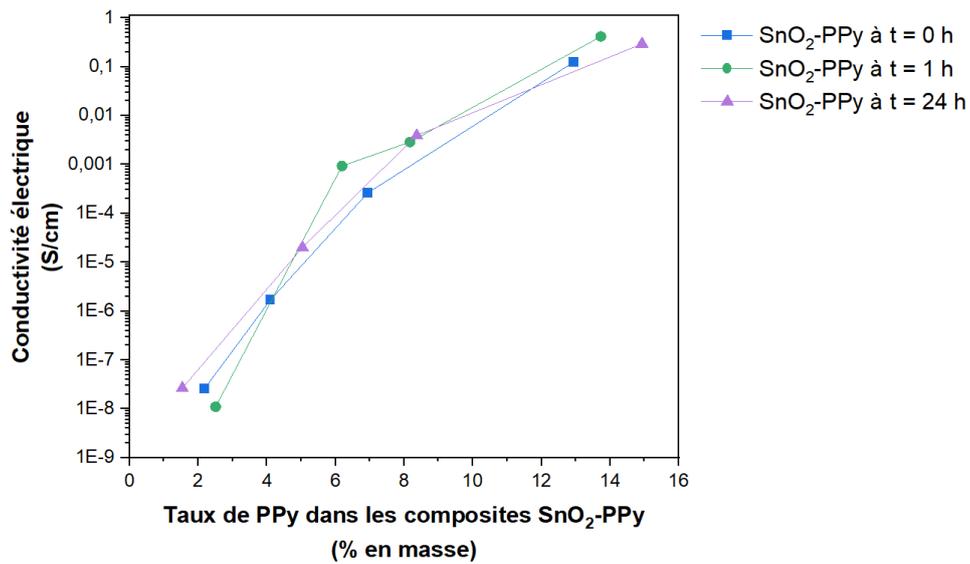


Figure 9 : Valeurs de conductivités électriques des composites SnO₂-PPy en fonction du taux de polymère. Les trois séries à temps d'introduction de l'oxyde différents ($t = 0$ h, $t = 1$ h et $t = 24$ h) sont représentées.

Virginie GOETZ

Préparation de nanothermites réactives désensibilisées

Résumé

Pouvoir utiliser sans risques des matériaux énergétiques très sensibles est l'enjeu actuel du développement des nanothermites. Ces compositions, constituées d'un oxyde métallique et d'un métal réducteur, présentent d'intéressantes propriétés réactives mais sont très sensibles à la décharge électrostatique rendant leur manipulation dangereuse.

L'objectif de la thèse est de proposer des nanothermites désensibilisées et réactives par l'ajout d'additif. Les polymères polyaniline et le polypyrrole ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés de conductivité électrique, afin de dissiper les charges dans le milieu et donc retarder le départ en combustion (relèvement du seuil de sensibilité). Ces additifs sont ajoutés de manière pulvérulente dans la nanothermite puis sous la forme de composites avec l'oxyde ou avec l'oxyde et l'aluminium. Selon la façon dont est introduit le polymère, sa morphologie ou sa teneur massique, des nanothermites aux sensibilités et réactivités variées sont obtenues. Ainsi, la structuration oxyde-polymère permet un relèvement du seuil pour de faibles quantités de polymère tout en conservant une réactivité acceptable.

Mots clés : nanothermite, désensibilisation, réactivité, polymères conducteurs, nano-structuration

Résumé en anglais

Safer handling of sensitive energetic materials is the main concern of nanothermites development. These compositions, made from a metal oxide and a metallic fuel, show interesting reactive properties but also an extreme sensitivity to electrostatic discharge leading to make their handling hazardous.

The aim of the thesis is to purpose safer and reactive nanothermites by additive's adding. Due to their high electrical conductivities, the conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, were chosen to rapidly dissipate the charges through the medium and so delay the ignition of nanothermite (raise of sensitivity threshold). These additives are added with a powdered way within the nanothermite and then as a composite with the oxide or with the oxide and aluminium. Depending on the way of polymers' introduction, its morphology or mass content, different nanothermites could be obtained with various sensitivity and reactive properties. Thus, the oxide-polymer structuration enables a raise of sensitivity threshold, with a small amount of polymer, while keeping an acceptable reactivity.

Key words: nanothermite, desensitization, reactivity, conducting polymers, nano-structuration