

ÉCOLE DOCTORALE Physique et Chimie-Physique

Nanomatériaux pour des Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E)

UMR 3208 ISL/CNRS/Unistra

THÈSE présentée par :

Cédric SCHWARTZ

soutenue le : **27 avril 2023**

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

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

**Stabilisation de la nitroglycérine sous forme de
composés d'inclusion micronisables par
procédé d'évaporation-flash de spray (SFE) ou
par imprégnation dans une matrice élastomère**

THÈSE dirigée par :

M. COMET Marc

Docteur HDR, université de Strasbourg, Saint-Louis

RAPPORTEURS :

M. CHINNAYYA Ashwin

Professeur, ISAE-ENSMA, Institut Pprime, Poitiers

M. TROLEZ Yann

Docteur HDR, ISCR, Rennes

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme. APPERT Estelle

Docteur, LMGP, Grenoble

Mme. FERLAY Sylvie

Professeur, CMC, Strasbourg

M. COURTY Léo

Docteur HDR, Prisme, Orléans

M. DESMEDT Arnaud

Directeur de recherche, ISM, Bordeaux

M. JIERRY Loïc

Professeur, ICS, Strasbourg

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier les directeurs de l'Institut Franco-Allemand de recherches de Saint-Louis, Messieurs Christian de VILLEMAGNE et Michael MEINL de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de l'ISL.

Je remercie la DGA ainsi que l'ISL pour le co-financement de cette thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie Messieurs Yann TROLEZ et Ashwin CHINNAYYA pour leur rôle de rapporteurs dans ce jury. Je remercie également Mesdames Estelle APPERT et Sylvie FERLAY ainsi que Messieurs Léo COURTY, Arnaud DESMEDT et Loïc JIERRY pour leur rôle d'examineurs dans ce jury. Je remercie également Madame Peggy LAMY pour son rôle de tutrice DGA.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Yann TROLEZ qui m'a suivi tout au long de mon école d'ingénieur et de cette thèse au travers des différentes soutenances intermédiaires.

Je tiens à remercier Monsieur Christophe Tamisier, directeur de la division 1, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans un de ses groupes de recherche.

Je tiens ensuite à remercier Monsieur Denis SPITZER, directeur du laboratoire Nanomatériaux pour des Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E – UMR 3208 CNRS/ISL/UNISTRA), de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Marc COMET, mon directeur de thèse, pour son soutien et son accompagnement tout au long de cette aventure. Sa bonne humeur et ses nombreuses connaissances sur des sujets variés ont donné lieu à des discussions très intéressantes. Son encadrement quotidien m'a permis d'évoluer tant sur le plan professionnel que sur le plan humain.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin aux différents travaux de cette thèse :

Bastien LALLEMAND, dit Bastou, pour son travail presque quotidien pour la réalisation des beaux clichés MEB et les nombreuses ATG ainsi que pour nos discussions autour du basket et du sport en général (on est peut-être dans l'année de Boston, qui sait).

Benjamin BONNET, pour son aide aux tests de sensibilités ainsi que pour m'avoir appris et fait découvrir des domaines inconnus tels que la chasse ou les armes.

Franck OUDOT, dit Francky, pour son aide dans les différentes caractérisations et pour nos moments de rigolade quotidiens. Je retiendrai le fameux bar à Belgrade ainsi que notre découverte de la culture Serbe.

Pierre-Henry ESPOSITO, dit le Petit, pour son oreille attentive et son soutien sans faille durant ces années. Les films marathons et les défis nourritures resteront gravés dans ma mémoire.

Virginie GOETZ, dit Vivi, pour son soutien sans faille ainsi que nos nombreuses discussions concernant le doctorat.

Maxence VINCE, dit Max, pour ses analyses RAMAN et pour cette collocation.

Anna OTT, pour ses connaissances en RAMAN ainsi que son aide à ne pas perdre à 100% mon anglais.

Cédric MARTIN, pour son soutien sur le SFE et pour son encadrement durant mon stage.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au long de ces années pour les discussions et la bonne humeur quotidienne : Pierre GIBOT, Vincent PICHOT, Fabien SCHNELL, Michael SCHAEFFER, Guillaume THOMAS, Guillaume GALLAND, Guillaume DIREUR, Quentin BAUERLIN, Emeline LOBRY, Laurent SCHLUR, Yann SERRE, Mazheva GUILLEVIC, Jean-Philippe BRACH, Denis PRUSSING.

Je tiens à remercier l'ensemble du groupe PEM pour leur bienveillance au cours de ces années passées, et plus particulièrement :

Jordan EHRARDT, pour sa bonne humeur quotidienne, nos challenges SORARE et son talent de numéro 9.

Julien GLORIAN, pour son soutien, sa franchise, ses bons conseils mais pas pour ses talents de buteur.

Mickael MARMILLOT, pour ses nombreux moments de rigolade, sa camaraderie et ses cadeaux (et oui la cravate).

Je tiens encore à remercier :

Maxime BLANCHON, dit Jéré ou Kinder ou encore Huky, pour son soutien et pour cette collocation qui perdure même après la thèse, pour m'avoir amené dans le monde du rugby et des copains, pour les nombreuses rigolades au labo et aussi en dehors, mais pas pour l'écharpe du FC M**Z.

Estelle PUEL, dite la Sudiste, pour sa bonne humeur quotidienne, pour nos appels à rallonge pour débattre sur la vie, pour ses nombreux conseils. A toi de jouer maintenant.

Thomas SCHOTT, dit Frère Thomas, pour son aide sans faille dans tous les domaines de la vie, pour ces années de bons moments passées depuis maintenant 8 ans, pour son regard différent sur la vie. Merci d'être là mon frère.

Paul HUCHEDE, dit Frère Paul, pour notre fameux trinôme avec Thomas, pour ce magnifique ERASMUS et pour tous ces bons moments partagés.

Yanis BEDULHO, pour cette amitié fondée dans les années difficiles que sont les années de classe préparatoire, pour nos raids à vélo à travers l'Europe et pour nos nombreuses galères.

Guillaume SAVARESE, pour cette belle découverte de la Savoie, pour ces belles années de prépa et à cette fameuse soirée au retour du FLAM'S.

Pierre-André OUGIER, dit Ale GALAN, pour les francs moments de rigolade dans les moments difficiles et pour notre paire de Padel à toutes épreuves.

Lisa DEBLOCK, pour cette année à l'ENSCR et pour notre amitié qui ne s'est jamais effritée depuis.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents et ma sœur sans qui cette thèse n'aurait pu voir le jour, merci pour le soutien depuis le début et la confiance que vous m'accordez au quotidien. Merci pour tout.

Sommaire Général :

Préambule	11
<u>Chapitre 1</u> : Etat de l'art	21
<u>Chapitre 2</u> : Les techniques de caractérisation	62
<u>Chapitre 3</u> : stabilisation de la nitroglycérine sous forme de composés d'inclusion	81
<u>Chapitre 4</u> : stabilisation de la nitroglycérine dans une matrice élastomère	138
Conclusion générale	169

Préambule

La découverte de la nitroglycérine et la description de son procédé de synthèse sont relatées dans une lettre adressée par le chimiste italien Ascanio Sobrero à Théophile-Jules Pelouze, dont un extrait a été publié dans les comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des sciences en 1847 [1]. La nitroglycérine, qui fut d'abord utilisée comme explosif à l'état liquide malgré sa grande sensibilité au choc, a été la cause de nombreux et graves accidents, qui ont amené les autorités à proscrire son usage. Il est à noter que c'est la percussion d'un film de nitroglycérine liquide à la surface d'un solide qui a été à l'origine de la plupart des accidents impliquant cette substance.

La puissance explosive de la nitroglycérine et l'intérêt qu'elle présentait pour l'exploitation des mines et carrières, amena Alfred Nobel à s'intéresser, dès 1860, à une méthode de désensibilisation de cet explosif. Ces recherches furent émaillées de graves accidents, tel que celui survenu le 3 septembre 1864, qui coûta la vie à son frère Emil. Nobel parvint finalement à stabiliser la nitroglycérine, en mettant au point, en 1867, la dynamite. Ce matériau explosif se compose de nitroglycérine absorbée dans différents substrats poreux comme la terre de diatomées (kieselguhr), la sciure ou le charbon de bois, ou la farine [2]. Sous cette forme, la nitroglycérine devient insensible au choc et un détonateur est nécessaire pour initier son explosion. Nobel développa plus tard une nouvelle forme de dynamite appelée « dynamite extra-Nobel » qui était composée de 93% de nitroglycérine pour 7% de collodion, un matériau à base de nitrocellulose. Cependant, l'utilisation des dynamites dans des conditions extrêmes (température élevée, forte humidité) conduisait à l'exsudation de la nitroglycérine par l'effet du remplacement progressif de cette dernière dans la matrice poreuse par l'eau. La nitroglycérine se retrouvait alors à l'état liquide à la surface des bâtons de dynamite, qui deviennent alors aussi dangereux à manipuler que la nitroglycérine pure. La découverte de nouveaux explosifs à base de nitrate d'ammonium, moins coûteux et beaucoup plus sûrs, a progressivement relégué l'usage de la nitroglycérine à la fabrication d'explosifs utilisés à des fins spécifiques, comme l'abattage de roches dures [3]. La nitroglycérine entre également dans la composition des poudres propulsives contemporaines à double base.

Les recherches actuelles portant sur les explosifs s'intéressent principalement à la formulation de matériaux à la fois puissants et peu sensibles. Cette thèse avait pour objectifs de trouver des procédés nouveaux pour désensibiliser la nitroglycérine en l'intégrant dans des matériaux ayant propriétés énergétiques intéressantes. L'usage de la nitroglycérine est subordonné à deux conditions importantes : la solidification de l'explosif et sa désensibilisation à l'impact. Pour cela, deux approches novatrices ont été étudiées :

- L'association de la nitroglycérine à une molécule hôte, pour former une composition solide,
- La synthèse d'une matrice élastomère chargée de nitroglycérine.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres qui décrivent l'évolution des travaux réalisés au cours de la thèse dans les voies énoncées.

Le **premier chapitre** donne une introduction générale sur les explosifs et dresse un état de l'art des connaissances sur la nitroglycérine. La découverte de cet explosif, son histoire ainsi que les voies de stabilisation qui ont été explorées dans le passé, ont été détaillées. Les différentes méthodes de formulation utilisées pour désensibiliser les matériaux énergétiques ont été explorées afin d'identifier des solutions adaptées à la nitroglycérine. Enfin, le procédé de submicronisation par évaporation flash de spray (SFE), développé et breveté au laboratoire, qui peut être utilisé pour formuler des matériaux à base de nitroglycérine, a été décrit.

Le **deuxième chapitre** s'intéresse aux techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de ces recherches. Les caractérisations spectroscopiques, thermiques, morphologiques et structurales sont détaillées. Ce chapitre traite également des méthodes utilisées pour étudier la sensibilité et la réactivité des matériaux énergétiques. Enfin, l'usage du procédé d'évaporation flash de spray (SFE) pour la formulation de composés à base de nitroglycérine est présenté.

Le **troisième chapitre** porte sur la préparation et la caractérisation de composés binaires à base de nitroglycérine. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties, la première s'intéresse à la préparation de ces composés par un procédé d'évaporation lente ainsi qu'à leurs caractérisations structurales et à l'étude de leur stabilité. La deuxième partie décrit la formulation de ces mêmes composés par l'utilisation du procédé d'évaporation flash de spray. Leurs propriétés structurales et de leur stabilité sont comparées à celles des matériaux préparés par voie classique.

Le **quatrième chapitre** décrit la synthèse d'une matrice polymère chargée de nitroglycérine. Une première partie s'intéresse au procédé mis en œuvre pour synthétiser ce matériau, et à son optimisation. Une deuxième partie traite des caractéristiques structurales, de la stabilité et de la sensibilité du matériau. L'étude des propriétés réactives (combustion, détonation) du matériau et son intégration dans une munition expérimentale font l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

En fin de manuscrit, une conclusion générale met en valeur les résultats obtenus et des perspectives de recherches sont proposées.

Bibliographie :

- [1] A. Sobrero, « Compte rendus hebdomadaire des séances de l'académie des sciences. »
Imprimeur libraire de l'école polytechnique de paris, 24, 1847.
- [2] A. Nobel, « Improved Explosive Compounds », US Patent 78817, mai-1868.
- [3] « Titanobel. », <https://www.titanobel.com/fr/explosifs-et-accessoires/explosifs-encartouches>.

Glossaire :

NG = nitroglycérine

SFE = évaporation flash de spray

HE = huile époxydée

AG = acide glutarique

Figures :

Figure 1 : Les classes d'explosifs.....	29
Figure 2 : Structure moléculaire de la glycérine (A) et de la nitroglycérine (B).	31
Figure 3 Structure du MOF synthétisé par Feng et al.	46
Figure 4 : Différentes structures de clathrates (réalisée par Georgi Genov)	48
Figure 5: Structures de différentes cyclodextrines (A) et d'un peroxyacide (B)	50
Figure 6 : Représentation d'un clathrate de méthane (en rouge les molécules d'eau, en vert la molécule de méthane)	51
Figure 7 : Schéma de l'installation SFE	52
Figure 8 : Mouton de choc BFH-12 du fournisseur OZM Research.....	72
Figure 9 : Appareil de friction FSKM-10 du fournisseur OZM Research.....	73
Figure 10 : Appareil ESD 2008A du fournisseur OZM research.....	74
Figure 11 : Photo du dispositif caméra rapide (à gauche) et du caisson de détonation (à droite).....	75
Figure 12 : Rail coulissant utilisé pour les mesures de combustion.....	76
Figure 13 : Exemple d'un test de criblage	85
Figure 14 : Représentation graphique des densités électroniques des molécules de nitroglycérine (A), de guanazole (B), de sulfamide (C) et de mélamine (D).....	88
Figure 15 : Schéma simplifié de la méthode d'évaporation lente.....	90
Figure 16 : Spectres IR du guanazole (noir), de la nitroglycérine (rouge) et du produit formé (bleu) représentés sur l'intervalle de nombre d'onde s'étendant de 500 à 2000 cm^{-1}	91
Figure 17 : Spectres Raman 3D du guanazole (bleu, A), de la nitroglycérine (vert, B) et du matériau guanazole/nitroglycérine (C).	92
Figure 18 : Diffractogrammes de DRX du matériau de base guanazole (rouge) et du produit guanazole/nitroglycérine (noir).....	93
Figure 19 : Courbes d'ATG du guanazole commercial (A) et du matériau guanazole/NG (B). Images MEB du guanazole commercial (C) et du matériau guanazole/NG (D).	95
Figure 20 : Spectres IR du sulfamide (noir), de la nitroglycérine (rouge) et du produit formé (bleu) représentés sur l'intervalle du nombre d'onde s'étendant de 500 à 2000 cm^{-1}	96
Figure 21 : Spectres Raman 3D du sulfamide (bleu, A), de la nitroglycérine (vert, B) et du matériau sulfamide/nitroglycérine (C).....	97
Figure 22 : Diffractogrammes de rayons X du matériau de base sulfamide (rouge) et du produit sulfamide/nitroglycérine (noir).	98
Figure 23 : Courbes d'ATG du sulfamide commercial (A) et du matériau sulfamide/NG (B). Images MEB du sulfamide commercial (C) et du matériau sulfamide/NG (D) à différents grossissements. .	100
Figure 24 : Spectres IR de la mélamine (noir), de la nitroglycérine (rouge) et du produit formé (bleu) représentés sur l'intervalle s'étendant de 500 à 2000 cm^{-1}	101
Figure 25 : Spectres Raman 3D de la mélamine (rouge, A), de la nitroglycérine (vert, B) et du matériau mélamine/nitroglycérine (C).	102
Figure 26 : Diffractogrammes de rayons X du matériau de base mélamine (rouge) et du matériau mélamine/nitroglycérine (noir).....	103
Figure 27 : Courbes d'ATG de la mélamine commerciale (A) et du produit mélamine/NG (B). Images MEB de la mélamine commerciale (C) et du produit mélamine/NG (D).....	105
Figure 28 : Temps de désorption de la nitroglycérine mesurés en conditions isothermes à 100 et 130°C (matériau guanazole/nitroglycérine).....	108

Figure 29 : Faisceau des courbes modèles pour le matériau guanazole/nitroglycérine pour une isotherme à 130°C (A), évolution de log(k) en fonction de 1/T*1000 (B).....	109
Figure 30 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du produit guanazole/nitroglycérine (rouge) préparé par évaporation lente	110
Figure 31 : Faisceau des courbes modèles pour le produit sulfamide/nitroglycérine pour une isotherme à 80°C (A) et 130°C (B), évolution de log(k) en fonction de 1/T*1000 avant le point de fusion du sulfamide (C) et après le point de fusion du sulfamide (D).....	111
Figure 32 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau sulfamide/nitroglycérine préparé par évaporation lente avant point de fusion du sulfamide (A) et après (B).	112
Figure 33 : Faisceau des courbes modèles pour le matériau mélamine/nitroglycérine pour une isotherme à 100°C (A), évolution log(k) en fonction de 1/T*1000 (B).....	112
Figure 34 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par évaporation lente (rouge).	113
Figure 35 : matériau guanazole/nitroglycérine préparé par le procédé SFE	116
Figure 36 : Spectres IR du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par procédé SFE (A) et évaporation lente (B) et des réactifs nitroglycérine (C) et guanazole (D).....	117
Figure 37 : Analyses thermogravimétriques du matériau guanazole/nitroglycérine produit par évaporation lente (A) et par le procédé SFE (B).....	118
Figure 38 : Observation au MEB de la morphologie du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par SFE à un grandissement de x1000 (A) et de x10000 (B).....	118
Figure 39 : Spectres IR du matériau sulfamide/nitroglycérine préparé par procédé SFE (A) et évaporation lente (B) et des réactifs nitroglycérine (C) et sulfamide (D).	120
Figure 40 : Analyses thermogravimétriques du produit sulfamide/nitroglycérine produit par évaporation lente (A) et par le procédé SFE (B).....	121
Figure 41 : Observation au MEB de la morphologie du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par SFE à un grandissement de x1000.....	122
Figure 42 : Spectres IR du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par procédé SFE (A) et évaporation lente (B) et des réactifs nitroglycérine (C) et mélamine (D).	123
Figure 43 : Analyses thermogravimétriques du matériau mélamine/nitroglycérine produit par évaporation lente (A) et par le procédé SFE (B).....	124
Figure 44 : Observation au MEB de la morphologie du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par SFE à un grandissement de x1000 (A) et de x10000 (B).....	125
Figure 45 : évolution de log(k) en fonction de 1/T*1000.....	126
Figure 46 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par SFE (rouge).	127
Figure 47 : Energie d'activation de la désorption de la nitroglycérine en fonction de sa teneur massique.....	128
Figure 48 : Evolution de log(k) en fonction de 1/T*1000 avant le point de fusion du sulfamide (A) et après le point de fusion du sulfamide (B).	129
Figure 49 : Energie d'activation de la désorption de la nitroglycérine en fonction de sa teneur massique pour le modèle avant point de fusion du sulfamide (A) et après point de fusion (B).	129
Figure 50 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau sulfamide/nitroglycérine préparé par SFE avant point de fusion du sulfamide (A) et après point de fusion du sulfamide (B).....	130

Figure 51 : Evolution de log(k) en fonction de $1/T*1000$	131
Figure 52 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par SFE.	132
Figure 53 : Formules semi-développées et teneur massique des trois principaux acides gras entrant dans la composition de l'huile de tournesol : acide palmitique (6%, $C_{16}H_{32}O_2$) (A); acide oléique (19,7%, $C_{18}H_{34}O_2$) (B) et acide linoléique (67%, $C_{18}H_{32}O_2$) (C).....	142
Figure 54 : Réaction d'époxydation de l'huile de tournesol.....	143
Figure 55 : Représentation de l'acide glutarique	144
Figure 56 : Réaction générique de polymérisation de l'huile époxydée et résultats de cette polymérisation avec l'acide glutarique (A) et l'acide adipique (B)	144
Figure 57 : Photo et schéma de l'enceinte utilisée pour la polymérisation	145
Figure 58 : Produit polymérisé dans le pilulier (gauche) et son aspect macroscopique (droite).....	147
Figure 59 : Spectres IR de la nitroglycérine pure (A), du polymère sans nitroglycérine (B) et du polymère chargé de nitroglycérine (C).....	149
Figure 60 : Images MEB du polymère 60/40 huile/nitroglycérine à différents grossissements (A = x500, B = x1000, C = x50000).....	151
Figure 61 : Cartographie de l'azote dont la présence est matérialisée par des points rouges, effectuée sur un polymère chargé en nitroglycérine (Huile/Nitroglycérine 60/40).	151
Figure 62 : Courbes d'ATG (en noir) et d'ATD (en rouge) du polymère chargé en nitroglycérine (Huile/Nitroglycérine 60/40) (A) et du polymère non chargé en nitroglycérine (B).....	152
Figure 63 : DSC de la nitroglycérine pure (A) et du polymère chargé en nitroglycérine (B)(Huile/Nitroglycérine 60/40)	153
Figure 64 : Faisceau des courbes modèle pour le produit huile/nitroglycérine pour une isotherme à 110°C (A), log(k) en fonction de $1/T*1000$ (B)	154
Figure 65 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du produit huile/nitroglycérine polymérisé (rouge)	155
Figure 66 : Combustion de l'élastomère sans nitroglycérine (A) et chargé en nitroglycérine (B) (10s entre chaque image)	159
Figure 67 : Détonation de la nitroglycérine dans un tube en PMMA (A), photo de la plaque d'intention posée en dessous du dispositif (B) et calcul de la vitesse de détonation de la nitroglycérine (C).....	160
Figure 68 : Tube rempli du polymère chargé en nitroglycérine (A), dispositif de tir de ce tube (B) et résultat sur la plaque témoin (C).....	162
Figure 69 Déflagration de la matrice chargée en nitroglycérine dans un tube en verre (caméra rapide à 610 000 images/seconde)	162
Figure 70 : Baïkal IJ18 et son insert réducteur	163
Figure 71 : Etui chargé d'une matrice polymère contenant de la nitroglycérine (60/40 huile/nitroglycérine) avant tir (A) et après tir (B)	164
Figure 72 : Etui chargé d'une matrice polymère contenant de la nitroglycérine (60/40 huile/nitroglycérine) avant tir (A) et après tir (B)	164

Tableaux :

Tableau 1 : Conditions d'utilisation du SFE pour la synthèse des composés binaires.	77
Tableau 2 : Résultats détaillés de l'étude de criblage	86
Tableau 3 : caractéristiques des produits sélectionnés comme matrice hôte pour l'étude	89
Tableau 4 : Caractéristiques des composés d'inclusion à base de nitroglycérine, préparés par évaporation lente.	114
Tableau 5 : Teneur massique en nitroglycérine des différents matériaux préparés par SFE	133
Tableau 6 : Optimisation de la synthèse de la matrice polymère chargée en nitroglycérine.....	146
Tableau 7 : Seuils de sensibilité à l'impact de différents mélange huile/nitroglycérine.....	156
Tableau 8 : Sensibilités à l'impact (NG=nitroglycérine, HE=Huile de tournesol époxydée, AG=Acide glutarique)	157

Chapitre 1 : Etat de l'art

Sommaire du chapitre :

<i>Introduction</i>	26
1. Généralités sur les explosifs et les matériaux énergétiques	27
1.1. Les familles d'explosifs	27
1.1.1. Les explosifs primaires.....	28
1.1.2. Les explosifs secondaires.....	28
1.2. Les différents modes de réaction des explosifs	29
1.2.1. La combustion	29
1.2.2. La déflagration.....	29
1.2.3. La détonation.....	30
2. La Nitroglycérine	31
2.1. L'histoire de la nitroglycérine	31
2.1.1. Les propriétés particulières de la nitroglycérine.....	32
2.1.2. Les voies de stabilisation connues.....	33
3. Méthodes utilisables pour stabiliser la nitroglycérine	35
3.1. La stabilisation par cocrystallisation	35
3.1.1. Définition des cocristaux	35
3.1.2. Méthode de préparation.....	36
3.1.3. Méthodes de caractérisation	36
3.1.4. Exemples de cocristaux d'explosifs	38
3.2. La stabilisation par formation de solvates	39
3.2.1. Définition des solvates	39
3.2.2. Méthode de préparation.....	39
3.2.3. Méthodes de caractérisation	40
3.2.4. Exemples de solvates d'explosifs	41
3.3. La stabilisation par encapsulation ou imprégnation	42
3.3.1. L'approche par imprégnation.....	42
3.3.2. L'approche par encapsulation	43
3.3.3. L'approche par synthèse d'une matrice.....	45
3.4. L'approche par formation de composés d'inclusion.....	47
3.4.1. Définition d'un clathrate	47
3.4.2. Méthodes de préparation	48
3.4.3. Méthodes de caractérisation	49

3.4.4. Exemples de composés d'inclusion énergétiques	50
4. Le procédé d'évaporation flash de spray (SFE)	51
4.1. Principe.....	52
4.2. Matériaux formulés grâce au procédé SFE.....	53
4.3. Utilisation du procédé SFE pour produire des poudres submicrométriques renfermant de la nitroglycérine	53
<i>Conclusion</i>	55
<i>Bibliographie</i> :.....	56

Introduction

Le but de ce chapitre est de dresser l'état de l'art dans le domaine de la stabilisation de la nitroglycérine en analysant les techniques qui ont été développées et utilisées dans le passé puis de présenter des méthodes nouvelles pour répondre à cette problématique.

- (1) La première partie, qui traite des propriétés générales des explosifs et des matériaux énergétiques, est destinée à situer la nitroglycérine dans le monde des explosifs.
- (2) La seconde partie, s'intéresse aux propriétés physicochimiques de la nitroglycérine, et dresse un l'état de l'art en matière de procédés de stabilisation de cet explosif sous forme de dynamite.
- (3) La troisième partie décrit des procédés qui peuvent être mis en oeuvre pour « domestiquer » la nitroglycérine par une approche ascendante : (1) la cocrystallisation, (2) la solvataion, (3) l'imprégnation et (4) la formation de composés d'inclusion. Le principe de chacune de ces techniques consiste à assembler physiquement des composés de nature différente par des interactions intermoléculaires. Les méthodes spécifiques mises en oeuvre pour caractériser ces différents types de matériaux sont également décrites. Enfin l'utilisation de ces techniques pour préparer des matériaux énergétiques sera illustrée par plusieurs exemples publiés récemment dans la littérature.

La dernière partie porte sur la description du procédé d'évaporation flash de spray (SFE) qui a été utilisé pour préparer les matériaux bimoléculaires dans lesquels la nitroglycérine est associée à une molécule hôte.

1. Généralités sur les explosifs et les matériaux énergétiques

1.1. Les familles d'explosifs

Un explosif est un corps ou mélange de corps susceptible, sous l'effet d'une activation appropriée, de se décomposer en donnant naissance, en un temps très court, à un grand volume de gaz à température et pression très élevées. Une autre définition possible d'un explosif est la suivante : un explosif est un assemblage d'atomes oxydants et d'atomes réducteurs séparés les uns des autres [1]. Au sein d'un explosif, ces atomes oxydants et réducteurs sont séparés par un atome neutre, l'azote. Les groupes explosophores rendent la molécule apte à détoner en fournissant l'oxygène nécessaire à oxyder le reste de la molécule (squelette carboné en général) qui constitue le fuel, c'est-à-dire la partie qui fournit de l'énergie en s'oxydant. Lorsque les liaisons des groupes explosophores se rompent, par exemple, sous l'action de la chaleur, les atomes d'oxygène se recombinent avec les atomes oxydants du squelette carboné afin de former des molécules de masses plus légères. L'énergie produite par la formation de ces molécules est libérée rapidement ce qui produit l'explosion du matériau. Les espèces gazeuses les plus représentatives libérées par la réaction des explosifs organiques sont le dioxyde d'azote (NO₂), le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO), le diazote (N₂) et l'eau (H₂O) [2]. Une caractéristique importante pour les matériaux énergétiques est leur balance en oxygène. Elle est définie comme le taux d'oxygène disponible après oxydation de l'hydrogène, du carbone et des métaux pour produire respectivement de l'eau, du dioxyde de carbone, des oxydes métalliques. Ainsi le signe de la balance en oxygène permet de savoir si le matériau est globalement oxydant (balance en oxygène positive) ou réducteur (balance en oxygène négative). Le cas idéal correspond à la balance en oxygène nulle, qui correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour ne produire que du dioxyde de carbone, de l'eau et des oxydes métalliques. Ainsi pour une balance en oxygène nulle, les capacités énergétiques des matériaux sont maximales. La formule permettant de calculer la balance en oxygène d'un produit est la suivante :

$$BO (\%) = \frac{1600 * (d - 2a - \frac{b}{2})}{M}$$

Avec a, b et d désignant le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, M la masse molaire moléculaire de l'explosif

Les explosifs peuvent être classés en deux grandes familles distinctes, les explosifs primaires et les explosifs secondaires.

1.1.1. Les explosifs primaires

Un explosif primaire a pour caractéristique de s'activer sous l'action d'une sollicitation de faible énergie (choc, friction, étincelle, ...). Ce type d'explosif transite facilement en détonation, en faible masse et sur de courtes distances. Ainsi la transition en détonation de l'azoture de plomb est observée à l'échelle de cristaux submillimétriques alors que celle des peroxydes d'acétone se produit dans des échantillons pulvérulents de dimensions centimétriques. Les explosifs primaires sont utilisés dans les amorces et les détonateurs afin d'initier la détonation de charges d'explosif secondaire. Dans cette famille d'explosifs, on retrouve les azotures de plomb et d'argent, le tétrazène, les fulminates de mercure et d'argent, le styphnate de plomb, les acétylures de cuivre et d'argent, ainsi que certains picrates métalliques [1][3].

1.1.2. Les explosifs secondaires

Les explosifs secondaires détonent sous l'effet d'une activation de forte puissance. Cette « famille » regroupe des explosifs intrinsèques comme la pentrite ainsi que des compositions explosives telles que les nitrates-fiouls ou les astrolites, solutions de nitrate d'ammonium dans l'hydrazine. Les explosifs secondaires peuvent réagir selon 3 modes différents : la combustion, la déflagration et la détonation. Le mode de réaction d'un explosif secondaire dépend de la technique utilisée pour le mettre à feu (allumeur, détonateur), de la nature chimique et des dimensions de la charge, ainsi que du dispositif de confinement. La sollicitation de forte puissance qui permet de faire détoner un explosif secondaire est apportée par la réaction d'un explosif primaire ou par un choc très puissant. Ces explosifs sont utilisés dans différents systèmes destinés à fragmenter la matière, tant dans le domaine militaire que dans le domaine civil pour l'exploitation des mines et carrières ou la construction d'ouvrages d'art. Le trinitrotoluène (TNT), la pentrite (PETN), l'hexogène (RDX), l'octogène (HMX) ou encore l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) sont quelques exemples d'explosifs appartenant à cette famille [1].

Classes d'explosifs

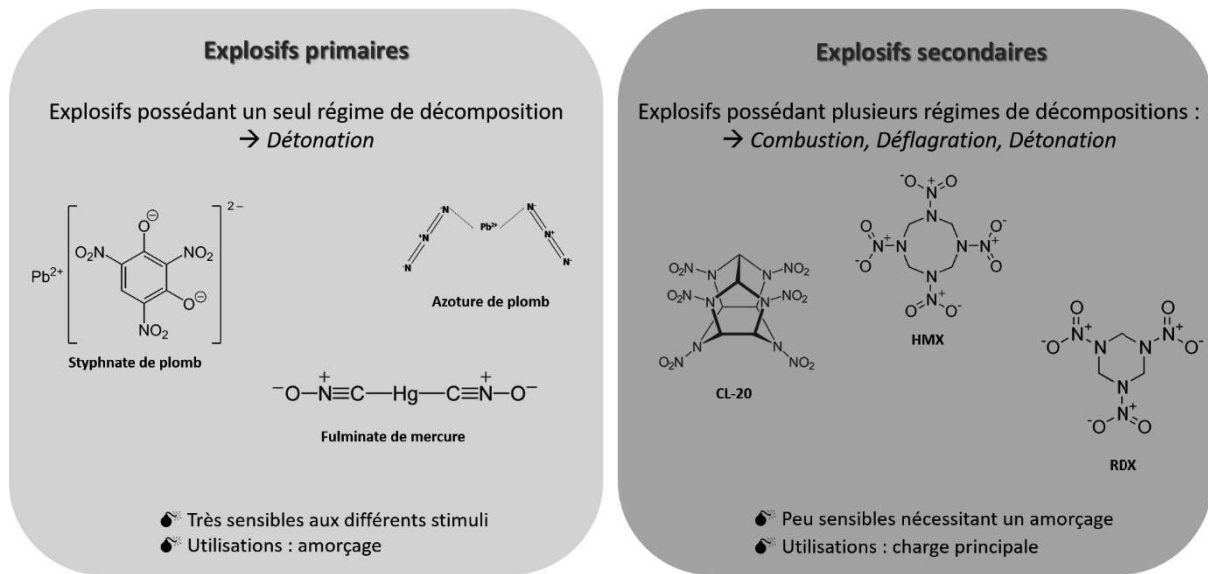


Figure 1 : Les classes d'explosifs

1.2. Les différents modes de réaction des explosifs

1.2.1. La combustion

La combustion est le mode de réaction des explosifs le plus lent. La vitesse de propagation du front de flamme se situe entre quelques millimètres par seconde et quelques mètres par seconde. Les gaz chauds produits se déplacent dans le sens inverse à la propagation de la combustion. La combustion se propage de proche en proche par conduction de la chaleur.

1.2.2. La déflagration

La déflagration est une combustion qui se propage à une vitesse bien plus élevée (10 à 1000 m/s). La vitesse de propagation d'une déflagration n'est pas régulière, des phénomènes d'accélération et de ralentissement sont observés. La déflagration se propage par des mécanismes de convection, dans lesquels les gaz chauds diffusent dans la porosité de la composition fraîche, assurant ainsi son préchauffage et son ignition. Une explosion peut être observée lors d'une déflagration ; elle est produite par la pression qu'exercent les gaz chauds sur leur environnement. La poudre noire, composée de nitrate de potassium, de charbon de bois et de soufre, est un exemple connu de composition déflagrante. Cette composition possède une vitesse de déflagration d'approximativement 500 m/s [4].

1.2.3. La détonation

La détonation est le mode de réaction le plus rapide. Elle est produite par le passage d'une onde de choc dans la matière, qui provoque une décomposition extrêmement rapide et une libération d'énergie qui alimente la propagation du phénomène. La vitesse de propagation d'une détonation se situe entre 1 et 10 kilomètres par seconde. Dans un matériau donné, l'onde de choc produite par la détonation se propage toujours à une vitesse supersonique. L'onde de choc a un effet brisant qui endommage la matière placée à son voisinage. Cette propriété est utilisée expérimentalement pour mettre en évidence de manière qualitative la détonation, par la perforation de plaques métalliques. De par ses caractéristiques, et notamment sa sensibilité élevée au choc et son aptitude à transiter facilement en détonation, la nitroglycérine appartient à la famille des explosifs primaires. La nitroglycérine détone selon deux régimes différents : sous l'effet du choc produit par un marteau, elle détone à une vitesse de l'ordre de 2000 m/s, alors qu'activée par un explosif primaire dans un milieu confiné, elle détone à 7500 m/s. La nitroglycérine a donc un régime de détonation lent et un rapide :

- Régime de détonation lent : il est observé lorsque l'activation est de faible puissance et sur des films de faible épaisseur.
- Régime de détonation rapide : il est observé lorsqu'une activation de forte puissance est mise en œuvre. Il est nécessaire d'avoir une charge de diamètre supérieur au diamètre critique de la nitroglycérine (1-3 mm) [5]. Le diamètre critique correspond au diamètre minimum nécessaire pour observer la propagation de la détonation dans une charge explosive, celui-ci dépend de la nature du matériau énergétique mais aussi de la nature du confinement imposé. En effet, plus le confinement est fort plus le diamètre critique diminue [6] [7] [8].

2. La Nitroglycérine

2.1. L'histoire de la nitroglycérine

En 1846, Christian FRIEDRICH rapporta l'invention du coton-poudre, sans en révéler le mode de fabrication, en montrant que cette substance brûlait comme la poudre au contact d'une flamme. Très rapidement le monde scientifique fut surpris par sa découverte et chercha à découvrir la méthode de fabrication. FRIEDRICH se décida donc à publier sa méthode qui consistait à traiter du coton cardé avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

En 1847, peu après cette découverte, Ascanio SOBRERO décida de tester ce mélange d'acide sur différentes matières organiques, et en particulier sur la glycérine. Cette dernière est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré, qui est obtenu par la saponification de corps gras :

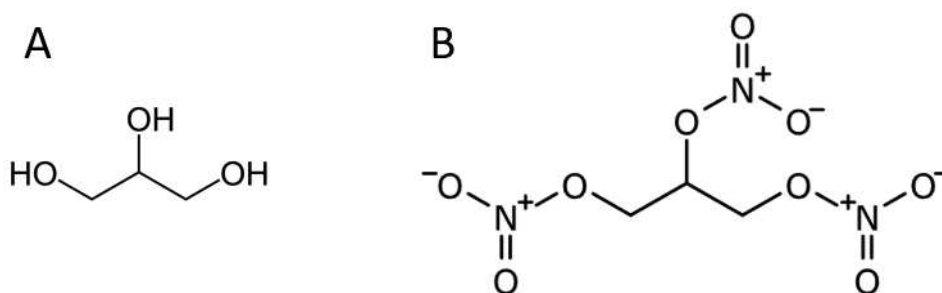


Figure 2 : Structure moléculaire de la glycérine (A) et de la nitroglycérine (B).

Sous l'action de l'acide nitrique, cette molécule inoffensive se transforme en un liquide explosif, détonant très puissant. Selon le chimiste français Marcellin BERTHELOT, « la nitroglycérine disloque les montagnes, elle déchire et brise le fer, elle projette des masses gigantesques » [9].

La nitroglycérine fut d'abord utilisée à l'état liquide ce qui provoqua de nombreux et graves accidents dans plusieurs pays.

Suite à ces différents accidents, l'usage de la nitroglycérine fut interdit jusqu'à ce que NOBEL eût démontré que cet explosif pouvait être efficacement désensibilisé en le mélangeant avec un corps pulvérulent capable de l'absorber comme la terre de diatomées (kieselguhr). Dans cette composition, la nitroglycérine perd son extrême sensibilité tout en conservant ses propriétés détonantes. Cette nouvelle substance ne détone que sous l'action d'un détonateur ; elle est donc plus facile à transporter et plus sûre à mettre en œuvre que la nitroglycérine liquide. Nobel appela « dynamite » ce premier matériau explosif composite de l'histoire de la pyrotechnie. Après cette découverte, l'utilisation pour les travaux de minage de la nitroglycérine sous forme de dynamite se développa rapidement [9] [10].

2.1.1. Les propriétés particulières de la nitroglycérine

La nitroglycérine est un composé chimique liquide, dense, huileux, incolore et toxique. Elle est actuellement utilisée dans la fabrication d'explosif et en particulier de la dynamite mais aussi dans le domaine médical comme un vasodilatateur puissant pour traiter l'angor. Elle agit par formation de monoxyde d'azote (NO), qui stimule la formation de Guanosine MonoPhosphate cyclique (GMP), qui est à l'origine de la relaxation des fibres musculaires. Chez l'adulte, la posologie habituelle est de 0,3 à 0,6 mg. Une dose s'élevant aux alentours de 430 mg/kg/jour peut provoquer des risques de cancers. La propriété de relaxation des fibres musculaires entraînant une dilatation des vaisseaux sanguins est à l'origine des céphalées et des vives douleurs que provoquent la nitroglycérine. Ces symptômes apparaissent au bout de quelques heures de manipulation du produit et disparaissent assez rapidement sans laisser de séquelles [11] [12] [13] .

La nitroglycérine possède des propriétés particulières qui font d'elle l'un des explosifs les plus difficilement utilisables. La propriété la plus connue de la nitroglycérine est son extrême sensibilité aux chocs qui est inférieure à 0,2 J. Cette sensibilité correspond au seuil d'énergie minimum nécessaire pour initier une petite quantité de nitroglycérine par un choc [14]. Cette extrême sensibilité a été expliquée par la présence de microbulles de vapeur de nitroglycérine présentes dans l'explosif liquide. En effet, l'élévation de température du gaz contenus dans ces bulles par la compression adiabatique qu'elles subissent sous l'action d'un choc, active la réaction de la nitroglycérine [15].

L'étincelle électrique a peu d'effet sur la nitroglycérine qui est une substance peu conductrice qui s'oppose au passage de la décharge électrique. Le passage d'une étincelle à la surface de la

nitroglycérine n'active pas sa décomposition. Néanmoins, l'action d'un train d'étincelles à la surface de la nitroglycérine produit un échauffement qui initie la dégradation du produit et provoque son explosion en 30 secondes. Le passage continu des étincelles échauffe graduellement la nitroglycérine jusqu'à activer l'explosion [16]. Plusieurs études ont reporté que la nitroglycérine possède deux formes cristallisées, une première forme labile dont la température de fusion avoisine 2.2°C, et une forme stable qui fond à une température plus élevée (13°C). L'enthalpie de fusion correspondante est de 96 J/g [17] [18]. Cependant la cristallisation de la nitroglycérine sous forme pure est relativement compliquée à induire. C'est pourquoi différents agents de nucléation ont été utilisés à cette fin. On peut citer comme exemple le salicylate de sodium qui détermine la cristallisation de la nitroglycérine sous ses deux formes cristallines [18].

2.1.2. Les voies de stabilisation connues

Afin de domestiquer la nitroglycérine, NOBEL proposa une solution permettant d'allier stabilité et performances et breveta son invention en 1867. Il mélangea la nitroglycérine liquide à du kieselguhr (roche sédimentaire silicieuse) dans une proportion massique de 75/25. Le matériau ainsi produit ressemblait à de la terre fraîche sans odeur et de couleur légèrement jaunâtre. NOBEL nomma dynamite guhr ce nouveau matériau.

La dynamite guhr a des propriétés intéressantes : exposée au feu, elle brûle doucement sans produire d'explosion. Contrairement à la nitroglycérine liquide, la dynamite guhr ne détone pas sous le choc d'un marteau. La manière la plus simple d'initier la détonation de cette dynamite est d'utiliser une charge de fulminate de mercure (amorce) dont la détonation se transmet à la dynamite. On peut aussi noter que l'impact produit par un projectile d'arme à feu qui développe une énergie d'environ 400 J, permet d'initier la détonation. Au contact de l'eau, la dynamite se dégrade par un mécanisme dans lequel la nitroglycérine est progressivement remplacée par l'eau dans la matrice siliceuse. Tout comme la nitroglycérine, la dynamite guhr peut geler à la suite d'une exposition prolongée à une température inférieure à 10°C. La dynamite gelée, comme la nitroglycérine solide, sont moins sensibles mais il est tout de même possible de les faire détoner. La vitesse de détonation que l'on obtient avec de la dynamite guhr avoisine 6000 m/s. Enfin selon BERTHELOT, l'explosion de la dynamite est moins exothermique que celle de la nitroglycérine car la chaleur produite se partage entre la nitroglycérine et la matrice inerte. L'élévation de température est donc moins importante et la pression développée par l'explosion est plus faible. La brisance de la dynamite est donc inférieure à celle de la nitroglycérine pure, ce que confirme les nombres de Trauzl de ces matériaux, qui sont respectivement égales à 41.2 cm³/g et 53 cm³/g [16] [19] [20].

Pour pallier l'abaissement de la performance découlant de l'usage d'une matrice absorbante inerte, NOBEL mit au point en 1875 la gélatinisation de la nitroglycérine par de la nitrocellulose. La balance en oxygène positive de la nitroglycérine (+3.5 %) est compensée par la balance en oxygène négative de la nitrocellulose (-28.7 %). En effet, pour obtenir de meilleures performances la balance en oxygène doit être proche de zéro car cela permet une oxydation complète de la fraction réductrice de l'explosif. Ce matériau est très intéressant car il se décompose en produits non toxiques (CO_2 , H_2O et N_2). Il se présente sous la forme d'une sorte de gel jaune, translucide, mou et élastique. Il peut être coupé ou modelé selon une forme souhaitée. Il possède une sensibilité au choc plus faible que la nitroglycérine ou même que la dynamite guhr. En effet, cette dynamite possède une capacité de déformation élastique importante ce qui permet donc de supporter des chocs plus importants, et ainsi de réduire sa sensibilité. Par conséquent la congélation de la dynamite gomme augmente sa sensibilité en diminuant son élasticité et sa capacité à amortir les chocs. La détonation de la dynamite gomme est difficile à initier, mais elle se propage à une vitesse élevée, avoisinant 8000 m/s. Le principal défaut de la dynamite gomme tient à son manque de stabilité lorsqu'elle est soumise à des changements de température importants. Les fluctuations thermiques provoquent l'exsudation de la nitroglycérine, ce qui a pour conséquence de rendre le produit à nouveau très sensible. La sensibilité redevient alors semblable à celle de la nitroglycérine liquide [19].

Le mélange nitroglycérine/nitrocellulose possède des performances énergétiques comparables à celle de la nitroglycérine, mais a une moins bonne stabilité que la dynamite guhr. NOBEL découvre enfin en 1875 la gélignite, matériau qui offre un bon compromis entre la sécurité et la performance énergétique. Ce produit se compose d'un mélange nitroglycérine/nitrocellulose auquel est ajouté de la farine de bois et du salpêtre. Ce nouveau mélange a un effet stabilisant, en empêchant l'exsudation de la nitroglycérine. En effet la farine a pour fonction d'absorber la nitroglycérine qui se libère de la matrice tandis que le salpêtre permet de rééquilibrer la balance en oxygène de la dynamite, qui est diminuée par l'ajout de farine. Ce mélange peut être modelé pour lui donner la forme souhaitée. Sa sensibilité au choc est peu élevée en comparaison à celle de la nitroglycérine liquide. Sous sa forme gelée, ce type de dynamite est encore moins sensible et particulièrement difficile à initier en détonation. La vitesse de détonation maximale de la gélignite est de l'ordre de 6500 m/s mais celle-ci est très dépendante de la quantité de nitrocellulose présente dans la dynamite. En effet, plus la proportion de nitrocellulose est importante plus la vitesse de détonation diminue [19].

Les dynamites sont actuellement de moins en moins utilisées aux profits d'explosifs moins coûteux et plus faciles à manipuler tels que les mélanges nitrate/fuel (ANFO). La nitroglycérine demeure cependant un excellent explosif qui possède de très bonnes capacités énergétiques et notamment une chaleur d'explosion élevée (> à 6.6 kJ/g) et une forte puissance explosive (nombre de Trauzl de

53 cm³/g). L'objectif de cette thèse est d'étudier de nouvelles méthodes de stabilisation de la nitroglycérine.

3. Méthodes utilisables pour stabiliser la nitroglycérine

3.1. La stabilisation par cocrystallisation

3.1.1. Définition des cocristaux

La cocrystallisation fut découverte en 1884 par Wöhler qui synthétisa un cocrystal de benzoquinone et d'hydroquinone en proportion 1 : 1. Cependant le mot cocrystal ne fut pas défini avant les années 1970. La première définition avancée par les scientifiques fut la suivante : un cocrystal est un matériau cristallin monophasé constitué de plusieurs espèces reliées entre elles par des liaisons non covalentes. Cette définition est très large et elle a été précisée au cours des années. En 2005, Aakeroy proposa d'en restreindre l'acception aux composés qui sont solides à température ambiante. Enfin, si deux espèces solides sont présentes dans la même maille cristalline, le composé peut être un sel ou un cocrystal. Afin de faire la distinction entre ces deux types d'espèces, il faut considérer la nature des liaisons formées entre les entités : si les liaisons s'établissent par un échange d'électrons, il s'agit d'un sel, si les liaisons sont neutres, c'est un cocrystal [21].

Les différents types de liaisons qui interviennent dans la formation d'un cocrystal sont les suivants :

- Liaison hydrogène : « interaction attractive entre un atome d'hydrogène d'une molécule ou d'un fragment moléculaire X-H dans lequel X est plus électronégatif que H, avec un atome ou un groupe d'atomes de la même molécule ou d'une molécule différente, dans laquelle la formation d'une liaison peut être démontrée ». L'énergie d'une liaison hydrogène se situe entre 25 kJ/mol et 40 kJ/mol [22] [23].
- Le pi-stacking : « alignement coplanaire inter- ou intra-moléculaire de groupes aromatiques de molécules induit par le recouvrement interactionnel de leurs orbitales ». L'énergie correspondant au pi-stacking est de l'ordre de 10 kJ/mol [22] [24].

Un autre aspect déterminant pour la formation d'un cocrystal est la capacité pour les différentes molécules à adapter leur conformation afin de former des interactions. En effet, les degrés de liberté conformationnels, et en particulier la capacité des groupes fonctionnels donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes à effectuer une rotation, peuvent influencer l'arrangement cristallin entre les différentes molécules du cocrystal [21] [25].

3.1.2. Méthode de préparation

Différentes méthodes expérimentales peuvent être mises en œuvre pour préparer des cocristaux [26] :

- La méthode en solution : elle consiste à ajouter du réactif le moins soluble à une solution sursaturée du réactif le plus soluble. Cela provoque la précipitation du cocrystal qui est ensuite récupéré par élimination du solvant à l'aide d'une filtration sous vide [27].
- La méthode par broyage dont il existe deux variantes : le broyage sec qui consiste à mixer les deux espèces en proportion stœchiométrique sans ajout de solvant, et le broyage assisté par un liquide qui consiste à broyer les deux espèces en ajoutant un minimum de solvant [28].
- L'extrusion thermofusible : les deux espèces sont pré-mélangées puis placées dans un système d'alimentation. Par action de la gravité, les poudres sont envoyées vers une vis sans fin permettant un mélange homogène et optimisé des deux espèces. Cette vis est chauffée par des colliers chauffants afin d'assurer la fusion des produits. Enfin le mélange est poussé vers une filière par l'action mécanique de la vis. Un refroidissement est effectué à la sortie de la filière afin d'assurer la cristallisation du produit [29].
- La méthode de sonocrystallisation : cette méthode, qui consiste à appliquer des ultrasons durant la cristallisation, a pour but d'accélérer la formation du solide ou de réduire le temps d'induction. Le temps d'induction correspond à l'intervalle de temps entre l'addition des réactifs et l'apparition des premiers nuclei de taille critique. Elle a aussi pour effet la réduction de la taille des cristaux formés à sursaturation équivalente [30].

3.1.3. Méthodes de caractérisation

Différentes techniques sont utilisées pour caractériser un cocrystal [31] :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de caractériser la morphologie d'un matériau, c'est-à-dire la forme et la taille des particules desquelles il est composé, ainsi que l'agencement de ces dernières. Dans le cas des cocristaux, cette technique donne des informations qualitatives sur la présence d'un ou plusieurs types de cristaux, caractérisés par leur habitus.

- La spectroscopie Raman permet de démontrer la formation d'un cocrystal. En effet les pics caractéristiques d'un cocrystal sont différents de ceux des matériaux d'origine ce qui permet donc de les différencier [32].
- La mesure des seuils de sensibilités donne des informations sur les matériaux produits. Cette mesure regroupe la sensibilité au choc, évaluée grâce à la chute d'un poids de masse donnée depuis une hauteur définie; la sensibilité à la friction, évaluée par le frottement d'un doigt en céramique sur l'échantillon placé sur une céramique rugueuse avec une certaine force ; et la sensibilité à la décharge électrostatique, évaluée en soumettant l'échantillon une décharge électrostatique d'énergie définie par une tension et une capacité. Les seuils de sensibilité aux différentes formes de sollicitations sont caractéristiques d'un matériau énergétique. Un cocrystal possède souvent des sensibilités différentes à ces sollicitations de celle des matériaux d'origine.
- La spectroscopie infrarouge (FTIR) permet de mettre en évidence la formation d'un cocrystal, qui a un spectre IR différent de celui de ses constituants, notamment grâce à la présence de liaisons hydrogènes. La spectroscopie IR apporte aussi des informations structurales sur le composé formé.
- L'analyse élémentaire (C, H, N, O, S) apporte des informations quantitatives sur la proportion molaire des constituants du cocrystal, qui est calculée en considérant les pourcentages de chaque atome présent dans la structure cristalline.
- La diffraction de rayons X (sur poudre ou sur monocristal) est utilisée à des fins d'identification car un cocrystal possède des pics de diffraction différents de ceux de ses constituants. Il est donc possible de démontrer la formation d'un cocrystal par cette technique, d'identifier le ratio molaire des constituants du cocrystal (DRX sur poudre) et de déterminer la structure de la maille du cocrystal (DRX sur monocristal).
- Les analyses thermiques (ATG et DSC) consistent à mesurer l'évolution de la masse (ATG) ou du flux de chaleur (DSC) en fonction de la variation de la température. Ces analyses permettent de déterminer les caractéristiques thermiques du cocrystal, qui sont différentes de celles des composants.

L'ensemble de ces techniques de caractérisation sera discuté en détail dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

3.1.4. Exemples de cocristaux d'explosifs

Dans le domaine des matériaux énergétiques, de nombreux cocristaux ont été élaborés. Par exemple, la formation d'un cocrystal entre l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) et la cyclotétraméthylène-tétranitramine (HMX) permet d'obtenir un matériau ayant des propriétés différentes de celles des deux composants parents. En effet, le cocrystal 2 : 1 CL-20/HMX présente une sensibilité à l'impact équivalente à celle du HMX, mais une vitesse de détonation supérieure à celle de ce dernier [33]. En effet, la surface du cocrystal est recouverte principalement de HMX c'est pourquoi la sensibilité à l'impact de ce matériau se rapproche de celle du HMX pur [34]. Un autre exemple est le cocrystal CL-20/perchlorate d'ammonium. Le perchlorate d'ammonium présente une hygroscopicité élevée. Cette propriété est à l'origine d'un défaut de stabilité du composé et donc d'une baisse de ces capacités énergétiques. Cependant quand il est associé à du CL-20, l'hygroscopicité du matériau chute considérablement ce qui permet une bien meilleure conservation des performances dans le temps [35]. On peut aussi citer l'exemple du cocrystal 1 : 1 TNT/CL-20. Le cocrystal présente une densité de $1,91 \text{ g/cm}^3$ qui est plus faible que celle du CL-20 pur ($1,95\text{-}2,08 \text{ g/cm}^3$) mais aussi plus importante que celle du TNT pur ($1,71 \text{ g/cm}^3$). La sensibilité à l'impact de ce cocrystal est deux fois plus faible que celle du CL-20 pur grâce au TNT qui est un explosif relativement peu sensible à l'impact (15 J). Ainsi ce cocrystal combine la faible sensibilité du TNT à la performance élevée du CL-20 [36]. Enfin, un cocrystal 1 : 1 de peroxyde d'acétone (DADP) et de 1,3,5-triiodo-2,4,6-trinitrobenzene (TITNB) est décrit dans la littérature. Ce cocrystal présente une propriété particulière, en effet sa sensibilité à l'impact (10,5 J) est plus faible que celle des deux composés parents : le DADP présente une sensibilité de 3 J et le TITNB une sensibilité de 6,5 J. Landenberger *et al.* explique ce phénomène par la formation d'une liaison halogène entre l'iode du TITNB et les atomes d'oxygène des groupes peroxydes instables du DADP [37].

Il est donc possible, grâce à la formation de structures cocrystallines de « jouer » sur les propriétés des matériaux énergétiques afin d'améliorer leur sensibilité et leur stabilité et d'augmenter leur performance énergétique.

3.2. La stabilisation par formation de solvates

3.2.1. Définition des solvates

La cristallisation d'un composé avec des molécules d'eau ou de solvant est connue sous le nom de pseudo-polymorphisme. Ces matériaux forment deux groupes : les hydrates et les solvates. Un solvate est un solide dans lequel un corps forme une structure cristalline avec les molécules de l'un de ses solvants. Cette combinaison possède des propriétés différentes de celles du corps pur, notamment en matière de solubilité, d'hygroscopicité ou de stabilité thermique. Un solvate est aussi défini plus communément comme un cristal multicomposant qui contient au minimum une espèce qui est liquide dans les conditions normales de pression et de température ambiante [38] [39].

Les hydrates sont des solvates dans lesquels la molécule de solvant est l'eau. Ces pseudo-polymorphes se forment, pour la plupart, par l'établissement de liaisons hydrogènes ou de liaisons covalentes de coordination (liaison covalente pour laquelle les deux électrons de la liaison proviennent du même atome) entre le solvant ou l'eau et la molécule d'intérêt. La plupart des molécules capables de former des pseudo-polymorphes sont des molécules de faible poids moléculaire.

Les hydrates sont les pseudo-polymorphes les plus répandus car les molécules d'eau ont la capacité de former des liaisons hydrogènes mais aussi d'en recevoir ce qui permet la formation d'hydrates avec la plupart des molécules organiques. En effet, la présence des molécules d'eau influence le degré d'interactions au sein du cristal (énergie interne et enthalpie) ainsi que le désordre de la maille cristalline (entropie). Ces changements d'énergie influent sur de nombreuses propriétés de l'hydrate ainsi formé comme son énergie libre, sa solubilité ou encore sa stabilité et sa biodisponibilité. Ils peuvent aussi influencer les propriétés mécaniques du cristal [40] [41].

3.2.2. Méthode de préparation

La préparation en solution sursaturée consiste à dissoudre la molécule d'intérêt dans un minimum du solvant jusqu'à atteindre la sursaturation. Cette solution est ensuite abandonnée à l'air libre ; l'évaporation lente du solvant provoque la cristallisation du solvate. Dans certains cas, la solution est légèrement chauffée afin d'améliorer la cinétique de la cristallisation. Les cristaux sont ensuite récupérés et séchés sur du papier absorbant. Ils sont le plus souvent conservés dans un flacon hermétique afin d'éviter l'évaporation du solvant présent dans la structure cristalline [39] [42].

Une autre technique reportée dans la littérature consiste à réaliser la distillation d'un cristal hydraté en présence d'un solvant, afin de substituer l'eau d'hydratation par des molécules de solvant dans la maille cristalline [43].

3.2.3. Méthodes de caractérisation

Afin de caractériser un solvate, différentes techniques sont utilisées :

- La diffraction des rayons X (sur poudre ou sur monocristal) permet essentiellement d'analyser la structure élémentaire du cristal. En effet, un solvate peut présenter de nouvelles raies de diffraction par rapport au matériau d'origine.
- La spectroscopie IR apporte des informations sur la présence d'un pseudo polymorphe par l'apparition de nouvelles bandes ou le décalage d'intensité des bandes par rapport aux bandes du matériau d'origine.
- La spectroscopie Raman fournit également des informations sur la formation d'un pseudo polymorphe grâce à l'apparition de nouveaux pics.
- La spectroscopie RMN du solide donne des informations sur l'environnement de chaque atome dans la maille cristalline, comme les pseudos polymorphes présentent des structures cristallines différentes de leur matériau d'origine, il est possible de mettre en évidence leur formation grâce à cette technique.
- Les analyses thermiques (ATG et DSC) permettent de déterminer le comportement thermique des solvates formés. Il est possible d'observer à l'aide de ces deux techniques l'évaporation du solvant contenu dans le solvate et donc de prouver son existence. Ces techniques permettent aussi de déterminer le ratio molaire des constituants dans le solvate [39].
- Pour les matériaux énergétiques, les mesures de seuil de sensibilité donnent des informations sur la réactivité des produits formés. Elles regroupent la sensibilité au choc, à la friction ainsi qu'à la décharge électrostatique. Lors de la formation d'un solvate, ces différents seuils de sensibilité varient par rapport au matériau d'origine [39] [42] [44] [45] [46].

3.2.4. Exemples de solvates d'explosifs

Dans le domaine des matériaux énergétiques, la formation d'hydrates peut poser des problèmes comme dans le cas du CL-20 ou du HMX. Ces deux explosifs ont en effet une forme hydratée, le γ -HMX et le α -CL-20, pour laquelle les performances explosives sont diminuées. La présence d'eau dans la structure diminue la chaleur d'explosion du solvate car il faut de l'énergie pour vaporiser l'eau. Globalement, la présence d'eau dans la structure diminue les performances. Ainsi il est préférable, dans le domaine des matériaux énergétiques, d'associer l'explosif à un solvant approprié afin de conserver au maximum ses propriétés détoniques ou même dans certains cas de les renforcer. Pour cela, il est préférable de choisir un solvant qui est lui-même énergétique, afin d'équilibrer la balance en oxygène du solvate, ou encore un solvant qui génère du gaz sans avoir un effet défavorable sur la balance en oxygène [47].

Pour répondre à ce problème, un solvate CL-20/H₂O₂ a été développé. L'eau d'hydratation présente dans le α -CL-20 est remplacée par du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Le solvate ainsi obtenu présente des caractéristiques pyrotechniques intéressantes. Sa sensibilité au choc est similaire à celle du CL-20 pur mais sa vitesse de détonation est supérieure de 300 m/s à celle du CL-20 pur pour une densité équivalente (2,04 g/cm³). La balance en oxygène déficitaire du CL-20 (-11%) est améliorée par l'introduction du peroxyde d'hydrogène dans la structure (-9%). Lors de la réaction du produit, H₂O₂ se décompose en H₂O et en O₂. L'oxygène libéré augmente la balance en oxygène du CL-20 et améliore sa performance. D'autre part, l'eau produite contribue à atténuer la sensibilité du produit. Récemment, des structures de type solvate pour le CL-20 ont été reportées par Herrmannsdörfer *et al.* Différents solvants, comme le 5-Méthylloxolan-2-one, le 1,3-Dioxolan-2-one, le Tetrahydrothiophène-1-oxide et le 1,3-Dioxolane, ont été utilisés à cette fin. Cependant les caractéristiques pyrotechniques de ces solvates n'ont pas encore été étudiées. Différents solvates à base de HMX ont aussi été décrits dans la littérature, avec comme point commun une désensibilisation aux chocs. En effet, le HMX pur a une sensibilité au choc de 7 J alors que celle du solvate HMX/N,N-Diméthylformamide (DMF) avoisine 30 J et que celle du solvate HMX/N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) atteint 75 J. La mise en œuvre de cette technique avec la nitroglycérine présente ainsi le double avantage de « solidifier » la nitroglycérine et de la désensibiliser au choc qui est la forme de sollicitation à laquelle cet explosif est le plus sensible [48] [49] [50] [51] [52].

3.3. La stabilisation par encapsulation ou imprégnation

3.3.1. L'approche par imprégnation

L'imprégnation consiste à faire pénétrer un fluide dans une substance dans laquelle ce dernier se répand par capillarité. Alfred Nobel a utilisé la technique d'imprégnation pour préparer la dynamite guhr. Le kieselguhr dans lequel est imprégné la nitroglycérine est à la fois inerte chimiquement vis-à-vis de cet explosif et capable d'en absorber trois fois sa propre masse.

Le protocole utilisé par NOBEL pour imprégner la nitroglycérine dans le kieselguhr consiste dans un premier temps à sécher le kieselguhr afin de faciliter la diffusion de la nitroglycérine dans la porosité. La nitroglycérine est ajoutée sous flux régulier extrêmement lent afin de pouvoir garder les deux produits parfaitement mixés. Le mixage est effectué dans un réacteur en bois, il peut être réalisé directement à main nue ou à l'aide d'un instrument en bois. Le produit ainsi formé est passé dans un tamis et les agglomérats restants sont désagrégés au moyen d'une brosse à poils durs. La poudre est ainsi récupérée et prête à l'emploi [53].

Plus récemment, de la nitroglycérine a été imprégnée dans de la nitrocellulose par un procédé en suspension original qui a le mérite d'améliorer sensiblement la sécurité de la préparation de la dynamite gomme. La nitrocellulose est placée en suspension dans de l'eau et agitée à l'aide d'air comprimé. La nitroglycérine est ensuite versée dans le mélange et elle se disperse sous forme de gouttelettes grâce à l'agitation. Lorsque ces gouttes entrent en contact avec la nitrocellulose, cette dernière les absorbe. Le produit résultant est ensuite homogénéisé, puis l'excès d'eau est éliminé [54].

Cette technique est aussi utilisée dans d'autres domaines de la chimie, comme la préparation de catalyseur. En effet, l'une des étapes de la préparation d'un catalyseur est l'imprégnation d'une solution sur un support donné. Pour ce faire, il existe principalement deux techniques :

- L'imprégnation à l'équilibre : Cette technique consiste à immerger le support dans un large volume de solution d'imprégnation très diluée. La suspension est ensuite agitée pendant plusieurs heures afin d'atteindre un état d'équilibre. La diffusion des espèces en solution dans les pores du matériau permet une imprégnation. L'excès de solution est ensuite éliminé soit par centrifugation soit par filtration. Un dépôt interfacial des espèces sur le support est ainsi obtenu.
- L'imprégnation à sec : Cette technique consiste à introduire un volume de solution d'imprégnation égal au volume poreux du support. Ainsi la teneur en élément à déposer est connue et l'étape de filtration est éliminée. Le principal problème de cette technique est le

dépôt grossier menant à des catalyseurs contenant des particules métalliques qui sont moins bien dispersées sur le support [55].

Enfin dans le domaine médical, il existe un procédé d'imprégnation supercritique. En effet, les propriétés des fluides supercritiques en font des agents d'imprégnation intéressants. Les fluides supercritiques ont une masse volumique proche de celle d'un liquide, une viscosité similaire à celle d'un gaz, une diffusivité plus importante que celle d'un liquide ainsi qu'une très faible tension de surface.

Le principe de l'imprégnation par voie supercritique consiste donc à solubiliser le soluté d'intérêt dans la phase supercritique afin de mettre cette phase en contact avec le support d'imprégnation. Pour ce faire, le support d'imprégnation et le soluté sont placés dans une cellule qui est pressurisée avec le fluide supercritique. Le système est maintenu en conditions supercritiques pendant le temps d'imprégnation. Une fois la phase d'imprégnation terminée, une étape de lavage est souvent réalisée en balayant la cellule à l'aide de CO₂ pur ou d'un gaz inerte pour ne pas extraire le soluté imprégné. Le système est ensuite dépressurisé lentement afin d'éviter un phénomène de désorption et permettre l'évaporation du solvant supercritique. Cette technique est utilisée pour l'imprégnation de principes actifs sur des supports biocompatibles comme des polymères [56] ou des aérogels de silice [57]. Elle est aussi utilisée sur des implants comme les lentilles oculaires [58].

3.3.2. L'approche par encapsulation

L'encapsulation est une technique consistant à enfermer une substance dans une capsule. L'encapsulation a pour rôle de protéger la substance contre le milieu extérieur ou encore de transporter la substance jusqu'à l'endroit où elle doit être libérée. Pour réaliser ces capsules, il existe différentes méthodes en fonction des besoins précis [59] :

- L'émulsification : une émulsion est constituée de deux liquides non miscibles (généralement l'eau et l'huile) dont l'un est dispersé sous forme de petites gouttes dans l'autre. Afin d'obtenir une émulsion cinétiquement stable, il est nécessaire d'ajouter un émulsifiant au système. L'émulsion est préparée en homogénéisant l'huile, l'eau et l'émulsifiant à l'aide d'un homogénéiseur. Ainsi une émulsion H/E consiste en une dispersion de gouttes d'huile dans de l'eau, avec une couche interfaciale d'émulsifiant. Les avantages de cette technique sont un faible coût ainsi qu'une mise en œuvre aisée, mais les émulsions formées sont physiquement instables. Cette technique est utilisée pour la microencapsulation d'huiles comme l'huile de germe de blé utilisée à des fins médicales [60].

- Le séchage de spray (Spray-drying) : c'est une technique de microencapsulation à faible coût présentant de nombreux avantages, elle est relativement simple à mettre en œuvre et permet un fonctionnement en continu. Le principe de cette technique est le suivant : une émulsion est atomisée à l'intérieur d'une chambre chauffée à haute température, pour le séchage, ce qui conduit à une évaporation très rapide de l'eau et permet la formation rapide de la coquille qui va emprisonner l'huile [61]. Afin d'obtenir une encapsulation efficace, il est possible d'augmenter la concentration du matériau qui servira de coquille. En effet, dans certains cas, le passage d'une concentration de 25% à 30% en matériau coquille de la solution permet de passer à une encapsulation de 54,6% à 90,7% [62]. Enfin, les critères pour choisir un matériau coquille intéressant sont basés sur ses propriétés physico-chimiques comme la solubilité, la cristallinité ou encore la diffusibilité. Ainsi le choix du matériau coquille est réalisé en fonction des applications envisagées pour la microcapsule [63]. Le principal inconvénient de cette technique est le faible nombre de matériaux solubles dans l'eau utilisables pour former une coquille.
- La lyophilisation (freeze-drying) : cette technique consiste, dans un premier temps, à disperser une huile dans de l'eau avant de congeler l'émulsion produite. La pression est ensuite réduite et une quantité de chaleur permettant de sublimer l'eau congelée est apportée au système. L'extraction de l'eau provoque la formation du matériau de la coquille autour de l'huile et permet de l'encapsuler. Cette technique permet de protéger les matériaux de cœur sensibles à la chaleur. C'est aussi un procédé facile à mettre en œuvre. Les principaux inconvénients sont une importante consommation d'énergie, un long temps de réaction et un coût de production élevé [64].
- La polymérisation in-situ : cette technique consiste à former un film de polymère permettant d'encapsuler un cœur liquide. Le principal exemple rapporté dans la littérature est la polymérisation de coquilles de type mélamine-formaldéhyde. Pour réaliser ces coquilles, la pré-condensation et la copolymérisation du mélange mélamine-formaldéhyde sont réalisées dans l'eau. L'huile est ensuite ajoutée à cette solution et une émulsion H/E est formée par agitation. Enfin, la température est augmentée afin de permettre la polymérisation des monomères et la formation d'une coquille autour des gouttelettes d'huile [65] [66].

- L'extrusion : cette technique est quasiment exclusivement utilisée pour la microencapsulation dans des matrices glucidiques. Le procédé consiste à disperser le matériau cœur dans un glucide fondu. Ce mélange est ensuite pressé à travers des orifices pour tomber dans un liquide exempt d'eau tel qu'un mélange d'isopropanol et d'azote liquide. La coquille se solidifie au contact du liquide et encapsule le matériau de cœur. Le principal avantage de cette technique est la stabilité du cœur vis-à-vis de l'oxydation [67]. De plus, cette technique réduit le taux d'évaporation du matériau de cœur [68]. Cependant, elle a pour double désavantage d'être coûteuse à mettre en œuvre et de produire des particules relativement grandes (150 à 2000 μm) [69].
- Le revêtement : cette technique consiste à mettre en suspension les particules du cœur à l'aide d'un flux d'air à température et humidité contrôlées (lit fluidisé). Les particules du matériau de la coquille sont ensuite déposées grâce à un spray, sous forme de couche fine autour des particules du cœur. Les particules utilisées comme coquille doivent présenter une viscosité acceptable pour être aérosolisées, une bonne capacité à former un film protecteur ainsi qu'une stabilité thermique suffisante [70]. Cette technique présente l'avantage d'opérer de manière continue jusqu'à ce que l'épaisseur de coquille attendue soit atteinte.

3.3.3. L'approche par synthèse d'une matrice

Cette approche constitue un développement original du procédé mis au point par NOBEL, qui consiste à synthétiser in-situ la matrice dans laquelle est stabilisée la nitroglycérine. Il s'agit en réalité de synthétiser pour la première fois une dynamite par une approche ascendante (bottom-up). Pour ce faire, deux types de structures poreuses sont considérées : les zéolithes et les réseaux métallo-organiques.

- Une zéolithe est un cristal formé d'un squelette microporeux d'aluminosilicate, dont les espaces vides connectés sont initialement occupés par des cations ou des molécules d'eau. La synthèse de ce type de structure est le plus souvent réalisée par voie hydrothermale à des températures relativement élevées se situant entre 80 et 200°C. Le mélange réactionnel se compose de sources d'éléments constituant la charpente (Si, Al...), d'un solvant, d'un agent minéralisateur qui permet de solubiliser les espèces et enfin d'agents structurants (ammonium quaternaires par exemple). Il est préférable d'ajouter des germes de zéolithe à de faibles teneurs afin d'augmenter la vitesse de cristallisation en créant des centres de nucléation privilégiés. Les zéolithes présentent de nombreux avantages, comme un volume

microporeux important pouvant atteindre $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, une stabilité thermique importante, une surface interne pouvant être hydrophile ou organophile, ou encore une grande modularité d'un point de vue de la composition chimique et de la taille des cristaux. Il est donc possible de « jouer » sur la taille des pores d'une zéolithe pour adsorber la molécule choisie [71].

- Les réseaux métallo-organiques ou Metal Organic Framework (MOF) sont des composés constitués d'ions métalliques reliés entre eux par des ligands organiques dans le but de former des structures cristallines nanoporeuses. Ces composés sont des composés hautement poreux capables d'adsorber des gaz ou encore de permettre une administration ciblée de médicaments. Les premiers composés de ce type ont été décrits dans les années 1990, notamment dans les travaux de Abrahams et Robson [72]. L'un des grands avantages de ces structures est la possibilité de fonctionnaliser les ligands organiques présents à l'intérieur même des pores, ce qui permet de moduler la réactivité de la surface interne des pores afin de faciliter l'adsorption ou d'introduire un site catalytique [73] [74]. Dans le domaine des matériaux énergétiques, il existe des exemples de MOF comme le bis(tetrazole)méthane de manganèse $[(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{Mn}(\text{btm})_2)]_n$ avec btm pour bis(tetrazole)methane). Ce produit présente des capacités énergétiques intéressantes tout en conservant les propriétés intrinsèques d'un MOF [75].

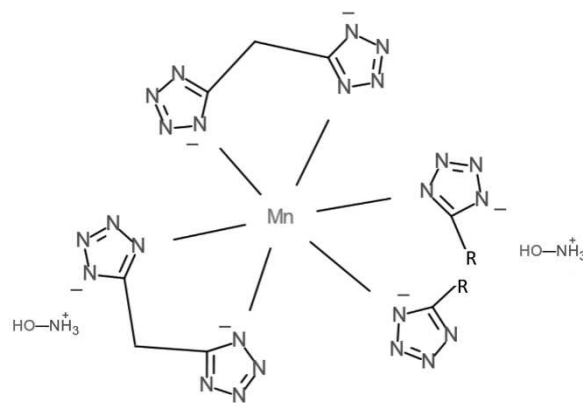


Figure 3 Structure du MOF synthétisé par Feng et al.

Un autre exemple de MOF énergétique est le 5,5-bistetrazole-1,1-diolate de plomb $[(\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O}))_n]$. Il possède une structure en trois dimensions ainsi que des propriétés énergétiques intéressantes comme une vitesse de détonation voisine de 9000 m/s ainsi qu'un seuil de sensibilité à l'impact relativement élevé (7.5 J) [76]. Les MOFs présentant une

structure à trois dimensions sont généralement moins sensibles à l'impact que les MOFs présentant une structure à deux dimensions ou une seule dimension, car le réseau tridimensionnel permet de stabiliser le MOF par une structure plus rigide que celle des MOFs à deux ou une seule dimension [77]. Les MOFs sont généralement synthétisés par des techniques solvothermales, en faisant réagir leurs précurseurs dans un solvant organique, à hautes température et pression [78].

3.4. L'approche par formation de composés d'inclusion

3.4.1. Définition d'un clathrate

Le nom de clathrate provient du mot latin *clatratus* qui signifie « qui présente des espaces entre ses éléments ». Ce mot a été proposé et accepté par Powell [79] afin de définir une catégorie de composés dont la structure est constituée d'un réseau d'accueil tridimensionnel formant des « cages » autour de grandes lacunes. Ces lacunes permettent l'insertion de molécules sont ainsi retenues dans le réseau. Les clathrates font partie de la famille des composés d'inclusion et ils présentent des caractéristiques particulières :

- Les mailles élémentaires formant la structure de cage sont hautement symétriques indépendamment de l'espèce qu'elles accueillent dans leur réseau.
- Les interactions entre les molécules de la cage et les molécules hôtes sont faibles, il s'agit en général plutôt d'une association entre les composants.

Selon la nomenclature IUPAC, la définition d'un clathrate est la suivante : « composé d'inclusion dans lequel une molécule invitée est emprisonnée dans une cage formée par la molécule hôte » [80].

Il est nécessaire d'avoir une molécule invitée pour former un clathrate, en effet ce dernier ne peut pas exister seul car il résulte d'interactions faibles de Van der Waals entre les molécules hôtes et les molécules invitées [81].

Deux méthodes sont utilisées pour nommer les clathrates, soit ils sont désignés d'après la molécule hôte formant le réseau, soit ils portent le nom de la personne qui les a découverts. Il existe par exemple des clathrates de mélamine [82], ou encore des clathrates hydrates dans lesquels la molécule hôte est l'eau.

Selon la géométrie, la taille et le nombre de cages contenues dans une maille élémentaire, il existe trois structures principales de clathrates (Figure 1) :

- Deux structures de type cubiques (notées sI et sII)
- Une structure de type hexagonale (notée sH)

La nomenclature détaillée des clathrates a été proposé par Jeffrey en 1984 [83].

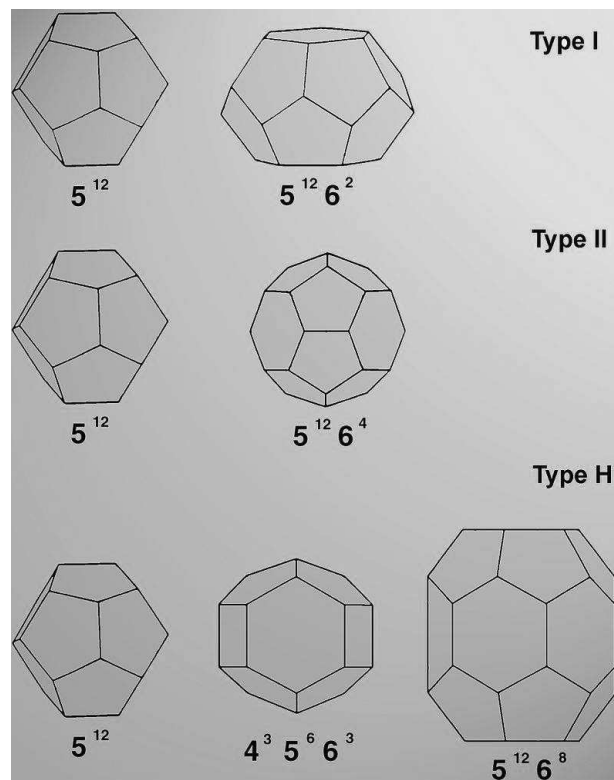


Figure 4 : Différentes structures de clathrates (réalisée par Georgi Genov)

3.4.2. Méthodes de préparation

Les clathrates les plus étudiés sont composés d'une molécule invitée associée à l'eau. La plupart des méthodes de synthèse rapportées dans la littérature se rapportent à cette forme de clathrates :

- Synthèse de clathrates composés de molécules invitées solubles dans l'eau sous conditions standards de température et pression :

Ces clathrates sont les plus simples à obtenir, en effet il suffit de dissoudre la molécule invitée dans l'eau et de maintenir la solution à une température supérieure à celle de la cristallisation de l'eau (0°C).

- Synthèse de clathrates composés de molécules invitées peu solubles dans l'eau :

- o La méthode dite de basse pression :

L'eau et la molécule hôte sont introduites dans un tube en Pyrex qui est placé sous vide. Le contenu du tube subit alors une série de cycles de congélation/décongélation, par refroidissement à l'azote liquide suivi d'un retour à température ambiante. La dernière

décongélation est réalisée de manière progressive, sur une durée de plusieurs jours, dans un bain de glace.

- La méthode utilisant la glace « pillée » :

Sous forme pillée, la glace possède une plus grande surface spécifique qui offre de nombreux sites de nucléation. Les clathrates se forment en plusieurs étapes : dans un premier temps, ils apparaissent à la surface de la glace ; puis la molécule invitée diffuse dans le volume de la glace pour former de nouvelles structures. Le taux de transformation de la glace en clathrate augmente avec la température appliquée pour la faire fondre.

- Synthèse de clathrates de molécules invitées formant des liaisons hydrogène fortes :
Dans ce cas, l'eau est solidifiée sous forme amorphe en refroidissant rapidement de la vapeur au contact d'une surface maintenue à la température de l'azote liquide. Le composé invité, initialement à l'état gazeux, est piégé dans la matrice de glace dont l'échauffement contrôlé induit une transition vitreuse, puis une cristallisation en maille cubique, et enfin une cristallisation en maille hexagonale. Ce procédé assure la transformation du matériau en clathrate.

3.4.3. Méthodes de caractérisation

Afin de caractériser un composé d'inclusion, différentes méthodes sont utilisées :

- La diffraction de rayons X est la méthode de choix pour l'identification et la compréhension des clathrates. En effet, elle permet de déterminer la conformation de la cage du clathrate et de définir sa structure cristallographique. La diffraction de rayons X sur monocristal apporte des informations sur la position des molécules invitées dans la cage des molécules hôtes.
- La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode utilisée pour la caractérisation d'hydrates de gaz. En effet, elle permet de scanner l'environnement proche des atomes et de distinguer les différentes structures possibles du clathrate analysé. La RMN dans le cas des clathrates est principalement utilisée sur des solides.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode permettant de caractériser la présence de différentes molécules dans le clathrate en étudiant les liaisons présentes dans le matériau.

- La spectroscopie Raman permet d'identifier la présence des composants du clathrate et de réaliser des cartographies rendant compte de la disposition spatiale des différentes molécules.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à une analyse cartographique EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie) donne accès à la structure macroscopique du matériau et à la disposition spatiale des espèces du matériau formé.

3.4.4. Exemples de composés d'inclusion énergétiques

Il existe différents types de clathrates utilisés à des fins diverses. Par exemple, il est possible de préparer des clathrates entre des cyclodextrines (Figure 6A) et des peroxyacides (Figure 6B) qui sont peu stables à l'état pur.

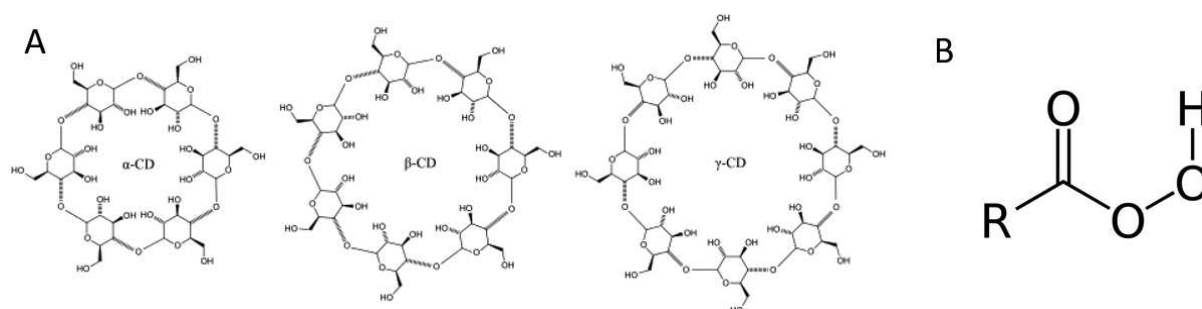


Figure 5: Structures de différentes cyclodextrines (A) et d'un peroxyacide (B)

Les composés formés ont l'apparence de poudres cristallines de couleur blanche. Il est intéressant de noter que leur teneur en peroxyacide est stable dans le temps à température ambiante. Il est possible de récupérer le peroxyacide sous sa forme pure soit en chauffant pour détruire la structure hôte soit en solubilisant le clathrate. Ce type de clathrate peut être utilisé pour différentes applications, telles que la désinfection ou la synthèse organique [85].

Enfin, le clathrate le plus connu et le plus étudié est le clathrate de méthane, ou plus communément appelé hydrate de méthane. Celui-ci est composé de molécules d'eau jouant le rôle d'hôtes pour des molécules de méthane jouant le rôle d'invitées. Ces cages sont capables de séquestrer une quantité importante de gaz (164 cm³ de méthane gazeux pour 1 cm³ d'eau solide). Cet hydrate existe sous la forme d'une structure de type sl. (Figure 6)

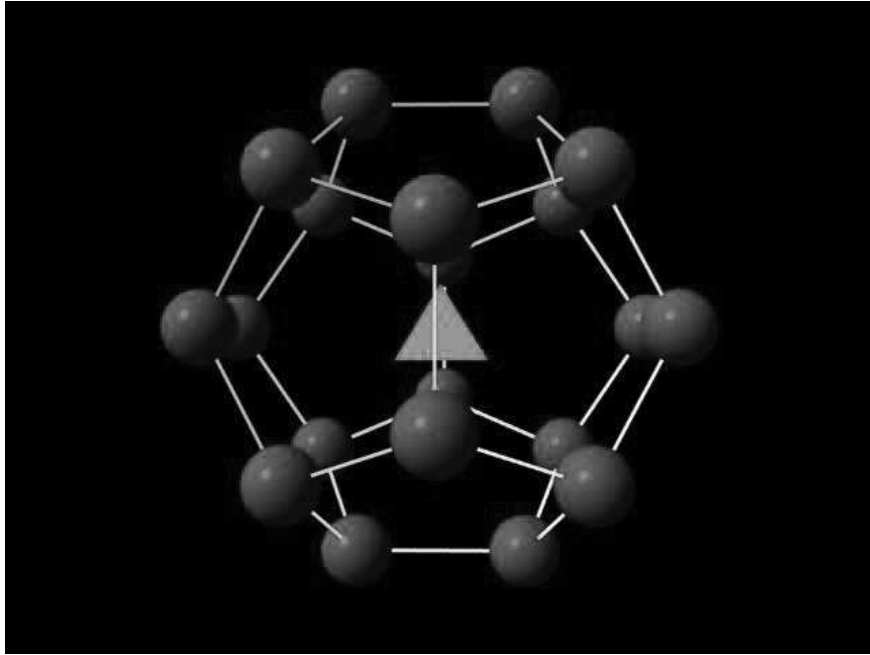


Figure 6 : Représentation d'un clathrate de méthane (en rouge les molécules d'eau, en vert la molécule de méthane)

Ce composé présente la particularité de devenir inflammable quand il fond en présence d'oxygène. En effet, la fusion de la cage composée d'eau libère le méthane à l'état gazeux. Cet hydrate a été découvert en 1996 lors d'une expédition dans l'océan Pacifique. Les hydrates de méthane sont stables à faible température et forte pression (≈ 35 bars à 0°C) [86]. Ils constituent une source d'énergie importante dont l'exploitation pose de nombreux problèmes liés à leur extraction et leur traitement qui sont très coûteux. De nombreuses recherches sont conduites sur les propriétés de ces matériaux afin de pouvoir exploiter leur potentiel énergétique.

4. Le procédé d'évaporation flash de spray (SFE)

Le procédé d'évaporation flash de spray est une technique développée au laboratoire NS3E (UMR 3208, ISL/CNRS/UNISTRA), à l'institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis. Ce procédé permet de produire de manière continue des matériaux organiques, inorganiques et hybrides submicronisés uniques en leur genre. [87] [88]

Le procédé SFE a été mis en œuvre pour préparer des composés d'inclusions de la nitroglycérine dans les différentes matrices hôtes de nature organique.

4.1. Principe

La technique d'évaporation Flash de Spray (SFE) est une technique permettant de préparer sous forme submicronisée de nombreux matériaux organiques (TNT [89], HMX [90], RDX [91]) et inorganiques (KClO_4 [92]).

Le principe du procédé SFE consiste à nébuliser, dans une enceinte maintenue sous vide primaire dynamique, une solution contenant un ou plusieurs solutés préalablement échauffée sous pression.

L'installation est divisée en deux parties, la partie haute pression et la partie basse pression. La partie haute pression est composée de deux réservoirs de stockage, l'un pour le solvant et le deuxième pour la solution contenant le produit à nanocristalliser. Ces deux réservoirs sont reliés à une buse d'atomisation qui est placée dans la chambre de l'appareil. Ces éléments constituent la partie haute pression de l'appareil, dans laquelle la solution à nébuliser est placée sous pression d'azote (40 bar). La buse d'atomisation est équipée d'un dispositif de chauffage permettant d'élever la température de la solution à plus de 200°C, contrôlé par un régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID).

L'ensemble placé à la suite de la buse d'atomisation constitue la partie basse pression de l'appareil. Cet élément commence par la chambre d'atomisation dans laquelle la solution est injectée grâce à la buse. La pression dans la chambre est d'approximativement 5 mbar. La chute brutale de pression provoque l'évaporation flash du solvant et ainsi la cristallisation du produit sous forme de particules de taille nanométrique. La récupération des particules s'effectue à l'aide d'un jeu de deux cyclones ou filtres fonctionnant alternativement, ce qui permet d'utiliser l'installation en mode continu.

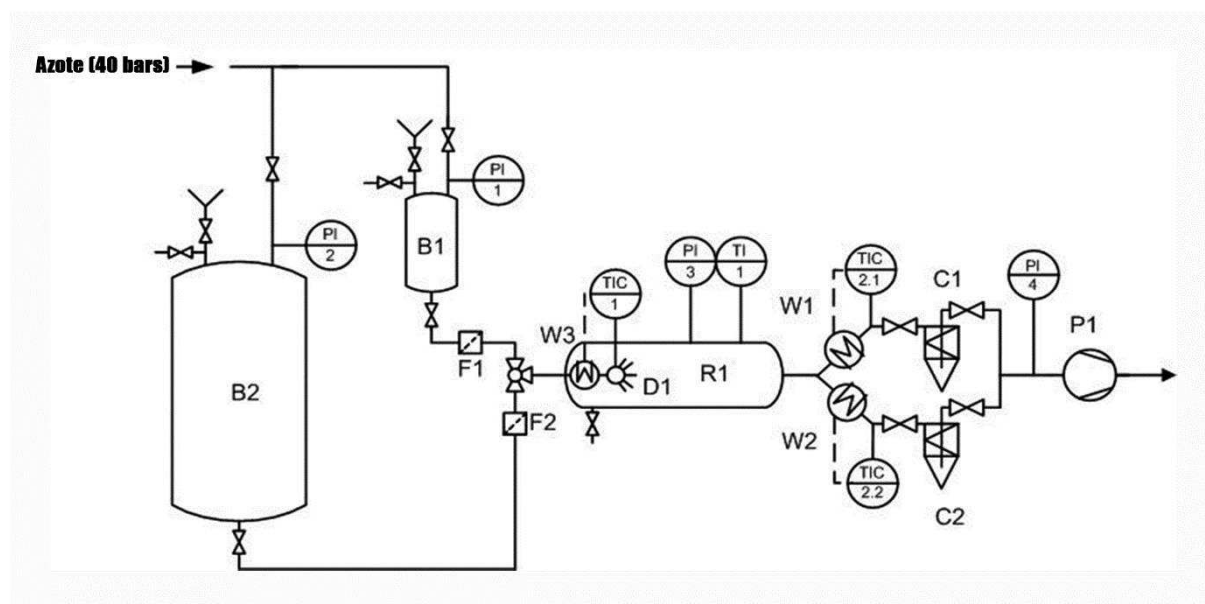


Figure 7 : Schéma de l'installation SFE

4.2. Matériaux formulés grâce au procédé SFE

Le procédé d'évaporation flash de spray développé au sein du laboratoire NS3E a permis de produire différents types de matériaux :

- Des poudres de granulométrie submicrométrique d'explosif pur, primaire ou secondaire (PETN, RDX, HMX, CL-20). Ainsi, un explosif primaire, le bis-5-nitrotetrazolato tetra-amine cobalt perchlorate (BNCP) a été produit sous forme de poudre submicronisée, constituée de particules de taille avoisinant 300 nm. Cette transformation a permis une désensibilisation du BNCP à la friction et à la décharge électrostatique [93].
- Le procédé SFE permet également la préparation de matériaux composites d'explosifs comme l'hexolite RDX/TNT (60/40) ou l'octolite HMX/TNT (60/40) sous forme de poudres de granulométrie submicrométrique [93] [94].
- Le procédé SFE permet aussi la préparation de cocristaux énergétiques. En effet, Spitzer *et al.* ont utilisé le procédé SFE pour produire des cocristaux de CL-20 et TNT (1/1 mol/mol%) et de HMX et TNT (2/1 mol/mol%) sous forme de poudres composées de particules ayant une taille moyenne de 50 nm [95].
- Enfin, le procédé SFE permet de fabriquer des structures cœur-coquille à base de nanodiamants et de RDX dont la taille se situe entre 10 et 20 nm. Cette approche a permis de désensibiliser le RDX par l'introduction de nanodiamants [96].

4.3. Utilisation du procédé SFE pour produire des poudres submicrométriques renfermant de la nitroglycérine

Différentes approches décrites dans ce chapitre ont été évaluées pour essayer de stabiliser la nitroglycérine sous forme solide. L'objectif final de ces recherches est de produire de nouvelles formes de dynamites à l'état de poudres de granulométrie submicrométriques grâce au procédé SFE, afin de pouvoir utiliser la nitroglycérine comme ingrédient dans différentes formulations énergétiques destinées à la propulsion (poudres propulsives) ou à l'initiation en détonation (NSTEX [97]).

En premier lieu, le procédé SFE a été utilisé pour étudier la faisabilité de cocristaux nitroglycérine/coformères. La dissolution des deux molécules dans un même solvant, le mélange à haute température des solutions, et le refroidissement brutal induit par l'évaporation flash, constituent des conditions expérimentales favorables à la formation d'interactions intermoléculaires entre la nitroglycérine et son coformère, et donc à la formation de cocristaux.

Le procédé SFE a également été utilisé pour étudier la faisabilité de solvates, dans lesquels la nitroglycérine joue le rôle de solvant. Pour cela, la nitroglycérine et son soluté ont été dissous dans un solvant commun, ayant une température d'ébullition nettement moins élevée que celle de la nitroglycérine. La principale incertitude à lever résidait dans la stabilité relative des solvates de nitroglycérine sous vide primaire. L'abaissement de la température produit par l'évaporation flash du solvant commun à la nitroglycérine et à son soluté était une caractéristique favorable à la formation de solvates à base de nitroglycérine.

L'imprégnation de la nitroglycérine dans une structure poreuse a aussi été étudiée à l'aide du procédé SFE. La nitroglycérine ainsi que son matériau hôte ont été dissous dans un solvant commun. Le matériau hôte utilisé pour accueillir la nitroglycérine doit être stable vis-à-vis des conditions imposées par le procédé SFE (chauffage, vide primaire,...).

Enfin, l'usage du procédé SFE a été envisagé pour encapsuler de la nitroglycérine dans une matrice sous forme de particules cœur/coquille. Pour former ce type de matériau, un solvant dans lequel la nitroglycérine est beaucoup moins soluble que le matériau de coquille serait indispensable.

Le procédé SFE sera utilisé pour élaborer une dynamite à matrice synthétique. Pour ce faire une structure tridimensionnelle sera identifiée, les composants de cette structure devront être solubles dans un solvant commun à celui de la nitroglycérine. L'enjeu est ici de synthétiser la matrice de la dynamite par une approche ascendante (bottom-up) et d'y piéger la nitroglycérine en une seule étape.

Conclusion

La nitroglycérine est un explosif qui possède des propriétés énergétiques très intéressantes. Son état liquide à température ambiante et sa sensibilité élevée à l'impact limitent son utilisation, c'est pourquoi de nombreuses recherches ont été conduites pour la stabiliser sous forme solide et la désensibiliser. La solution qui fut proposée à cette fin par Alfred NOBEL consistait à imprégner cet explosif dans des matériaux poreux comme la terre de diatomée pour former des matériaux poudreux, peu sensibles au choc, qui furent appelés dynamites. Dans des recherches ultérieures, NOBEL mit au point un autre procédé, qui consistait à faire interagir la nitroglycérine avec un polymère énergétique, la nitrocellulose, pour former un matériau gélatineux, la dynamite gomme. Les deux procédés développés par NOBEL consistent donc à utiliser des matériaux déjà structurés comme matrices hôtes de la nitroglycérine. D'autre part, les dynamites ne sont pas des matériaux stables puisqu'elles peuvent perdre par exsudation la nitroglycérine qu'elles contiennent, sous l'effet du temps et des fluctuations de température, et devenir ainsi dangereuses à mettre en oeuvre.

Des méthodes pouvant être utilisées pour stabiliser la nitroglycérine par une approche ascendante (bottom-up) ont été examinées dans ce chapitre. Il ressort de cette étude que la formation d'une matrice solide par un procédé physique ou chimique en présence de nitroglycérine, afin de piéger l'explosif en construisant une matrice poreuse pour l'héberger, constitue l'approche expérimentale la plus prometteuse pour parvenir à la fin recherchée.

Bibliographie :

- [1] « Chapitre 13 : Les nouvelles technologies d'investigation des explosifs par Pierre Charrue et Bruno Vanlerberghe », in *Chimie et expertise*, EDP Sciences, 2021, p. 221–250.
- [2] F. Volk et F. Schedlbauer, « Analysis of Post Detonation Products of Different Explosive Charges », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 24, p. 182- 188, 1999.
- [3] R. Matyás et J. Pachman, *Primary Explosives*. 2013.
- [4] B. S. Ermolaev, A. A. Belyaev, S. B. Viktorov, K. A. Sleptsov, et S. Y. Zharikova, « Nonideal regimes of deflagration and detonation of black powder », *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 4, n° 3, p. 428- 439, juin 2010.
- [5] H. Badners et C.-O. Leiber, « Method for the Determination of the Critical Diameter of High Velocity Detonation by conical geometry », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 17, n° 2, p. 77- 81, 1992.
- [6] S. Esen, « A Statistical Approach to Predict the Effect of Confinement on the Detonation Velocity of Commercial Explosives », *Rock Mechanics and Rock Engineering*, vol. 37, p. 317- 330, 2004.
- [7] J. A. Brown, « Explosion phenomena intermediate between deflagration and detonation. » 1967.
- [8] S. Mencacci, « La lettre du GTPS n°10 », 2009.
- [9] G. Tissandier, « La nitroglycérine et la dynamite. » *La Nature - revue des sciences*, 1873.
- [10] T. L. Davis, « The chemistry of powder and explosives. » Angriff press, 1943.
- [11] L. J. Ignarro, « Biosynthesis and metabolism of endothelium-derived nitric oxide. », *Annu Rev Pharmacol Toxicol*, vol. 30, p. 535- 560, 1990.
- [12] S. Moncada, R. M. Palmer, et E. A. Higgs, « Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. », *Pharmacological Reviews*, vol. 43, n° 2, p. 109–142, 1991.
- [13] Upjohn Canada SRI, « Renseignements thérapeutiques, Nitrostat. » 2020.
- [14] D. Levine et C. Boyars, « The sensitivity of nitroglycerin to impact », *Combustion and Flame*, vol. 9, n° 2, p. 131- 140, 1965.
- [15] F. P. Bowden, M. Mulcahy, R. G. Vines, A. Yoffe, A. C. D. Rivett, et R. Robertson, « The detonation of liquid explosives by gentle impact. The effect of minute gas spaces », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 188, p. 291 - 311, 1947.
- [16] P. Champion, « La dynamite et la nitroglycérine. » J. Baudry, 1872.
- [17] E. F. McNiff, P. S. K. Yap, et H.-L. Fung, « Nitroglycerin », vol. 9, K. Florey, Éd. Academic Press, 1981, p. 519- 541.
- [18] I. Brun, Y. Longevialle, et M. Rat, « Etude de la cristallisation de différents esters nitriques », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 16, n° 4, p. 182- 187, 1991.
- [19] P. Naoum, *Nitroglycerine and nitroglycerine explosives*, Angriff press. 1998.
- [20] R. Meyer, J. Köhler, et A. Homburg, *Explosives*, 6ème éd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [21] C. Neurohr, « Élaboration de cocristaux pharmaceutiques par procédés assistés au CO₂ », 2015.
- [22] J.-H. Deng, J. Luo, Y.-L. Mao, S. Lai, Y.-N. Gong, D.-C. Zhong, et T.-B. Lu, « π - π stacking interactions: Non-negligible forces for stabilizing porous supramolecular frameworks », *Science Advances*, vol. 6, p. eaax9976, 2020.
- [23] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, et D. J. Nesbitt, « Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, n° 8, p. 1619–1636, 2011.
- [24] R. G. Jones, C. K. Ober, P. Hodge, P. Kratochvíl, G. Moad, et M. Vert, « Terminology for aggregation and self-assembly in polymer science (IUPAC Recommendations 2013) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 85, n° 2, p. 463–492, 2012.

- [25] N. Issa, P. G. Karamertzanis, G. W. A. Welch, et S. L. Price, « Can the Formation of Pharmaceutical Cocrystals Be Computationally Predicted? I. Comparison of Lattice Energies », *Crystal Growth & Design*, vol. 9, n° 1, p. 442- 453, janv. 2009.
- [26] R. Thenge, R. Patel, N. Mahajan, et N. Kayande, « Co-Crystallization-A Novel Prospective to Improve Physicochemical Properties of APIs », vol. 2019, p. 351- 357, 2019.
- [27] H. Gao, J. Wei, J. Liu, G. Hao, L. Xiao, X. Ke, et T. Chen, « Study of an Energetic-oxidant Co-crystal: Preparation, Characterisation, and Crystallisation Mechanism », *Defence Science Journal*, vol. 67, p. 510- 517, 2017.
- [28] J. McMahon, « Crystal engineering of novel pharmaceutical forms », 2006.
- [29] R. Pezzoli, M. Hopkins Jnr, G. Directeur, N. Gately, J. G. Lyons, et C. L. Higginbotham, « Micro-Injection Moulding of Poly(vinylpyrrolidone-vinyl acetate) Binary and Ternary Amorphous Solid Dispersions. », *Pharmaceutics*, vol. 11, n° 5, mai 2019.
- [30] A. A. Dos Santos Nicolau Esteves Cameirão, « Étude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entre cristaux de morphologies différentes. Application au molybdate de strontium », 2007.
- [31] A. Karagianni, M. Malamataris, et K. Kachrimanis, « Pharmaceutical Cocrystals: New Solid Phase Modification Approaches for the Formulation of APIs. », *Pharmaceutics*, vol. 10, n° 1, janv. 2018.
- [32] M. A. Elbagerma, H. G. M. Edwards, T. Munshi, M. D. Hargreaves, P. Matousek, et I. J. Scowen, « Characterization of New Cocrystals by Raman Spectroscopy, Powder X-ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry, and Transmission Raman Spectroscopy », *Crystal Growth & Design*, vol. 10, n° 5, p. 2360- 2371, mai 2010.
- [33] O. Bolton, L. R. Simke, P. F. Pagoria, et A. J. Matzger, « High Power Explosive with Good Sensitivity: A 2:1 Cocrystal of CL-20:HMX », *Crystal Growth & Design*, vol. 12, n° 9, p. 4311- 4314, sept. 2012.
- [34] J. Hübner, T. Deckert-Gaudig, J. Glorian, V. Deckert, et D. Spitzer, « Surface characterization of nanoscale co-crystals enabled through tip enhanced Raman spectroscopy », *Nanoscale*, vol. 12, n° 18, p. 10306- 10319, 2020.
- [35] B. Gao, D. Wang, J. Zhang, Y. Hu, J. Shen, J. Wang, B. Huang, Z. Qiao, H. Huang, F. Nie, et G. Yang, « Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 47, p. 19969- 19974, 2014.
- [36] O. Bolton et A. J. Matzger, « Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, n° 38, p. 8960- 8963, 2011.
- [37] K. B. Landenberger, O. Bolton, et A. J. Matzger, « Energetic–Energetic Cocrystals of Diacetone Diperoxide (DADP): Dramatic and Divergent Sensitivity Modifications via Cocrystallization », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 15, p. 5074- 5079, avr. 2015.
- [38] S. R. Byrn, R. R. Pfeiffer, G. Stephenson, D. J. W. Grant, et W. B. Gleason, « Solid-State Pharmaceutical Chemistry », *Chem. Mater.*, vol. 6, n° 8, p. 1148- 1158, août 1994.
- [39] N. S. Fondren, Z. T. Fondren, D. K. Unruh, A. Maiti, A. Cozzolino, Y. J. Lee, L. Hope-Weeks, et B. L. Weeks, « Study of Physicochemical and Explosive Properties of a 2,4,6-Trinitrotoluene/Aniline Cocrystal Solvate », *Crystal Growth & Design*, vol. 20, n° 1, p. 116- 129, janv. 2020.
- [40] A. M. Healy, Z. A. Worku, D. Kumar, et A. M. Madi, « Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 117, p. 25- 46, 2017.
- [41] G. P. Stahly, « Diversity in Single- and Multiple-Component Crystals. The Search for and Prevalence of Polymorphs and Cocrystals », *Crystal Growth & Design*, vol. 7, n° 6, p. 1007- 1026, juin 2007.
- [42] E. C. van Tonder, M. D. Mahlatji, S. F. Malan, W. Liebenberg, M. R. Caira, M. Song, et M. M. de Villiers, « Preparation and physicochemical characterization of 5-niclosamide solvates and 1-hemisolvate. », *AAPS PharmSciTech*, vol. 5, n° 1, févr. 2004.

- [43] H. Dehn, « Crystalline explosive composed of an alkyl sulfoxide solvating a hydrate-forming salt and method of making », US3463684A, 1966.
- [44] A. Othman, J. S. O. Evans, I. R. Evans, R. K. Harris, et P. Hodgkinson, « Structural Study of Polymorphs and Solvates of Finasteride », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 96, n° 5, p. 1380- 1397, 2007.
- [45] H. G. Brittain, « Spectral Methods for the Characterization of Polymorphs and Solvates », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 86, n° 4, p. 405- 412, 1997.
- [46] S. Teychené, « Maîtrise du polymorphisme dans les procédés de cristallisation de produits d'intérêts pharmaceutiques : application à la cristallisation de l'éflucimibe », 2004.
- [47] J. C. Bennion et A. J. Matzger, « Development and Evolution of Energetic Cocrystals », *Acc. Chem. Res.*, vol. 54, n° 7, p. 1699- 1710, avr. 2021.
- [48] J. C. Bennion, N. Chowdhury, J. W. Kampf, et A. J. Matzger, « Hydrogen Peroxide Solvates of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane. », *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 55, n° 42, oct. 2016.
- [49] V. Vuppuluri, J. Bennion, R. Wiscons, I. Gunduz, A. Matzger, et S. Son, « Detonation Velocity Measurement of a Hydrogen Peroxide Solvate of CL-20 », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, 2019.
- [50] A. Matzger et J. Bennion, « HYDROGEN PEROXIDE SOLVATES OF ENERGETIC MATERIALS », 20190002361.
- [51] D. Herrmannsdörfer, J. Stierstorfer, et T. M. Klapötke, « Solubility behaviour of CL-20 and HMX in organic solvents and solvates of CL-20 », *Energetic Materials Frontiers*, vol. 2, n° 1, p. 51- 61, 2021.
- [52] R. George, H. Cady, R. N. Rogers, et R. Rohwer, « Solvates of Octahydro-1,3,5,7- Tetranitro-1,3,5,7- tetrazocine (HMX). Relatively Stable Monosolvates », *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 4, p. 209- 214, 1965.
- [53] A. Nobel, « Improved Explosive Compounds », 78817, mai-1868.
- [54] H. AUSTRUY, « CHAPTER 9 - Double-base Propellants », in *Solid Rocket Propulsion Technology*, A. Davenas, Éd. Amsterdam: Pergamon, 1993, p. 369- 413.
- [55] J. Moreau, « Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine », 2012.
- [56] Braga MEM, Pato MTV, Silva HSRC, Ferreira EI, Gil MH, Duarte CMM, et De Sousa HC, « Supercritical solvent impregnation of ophthalmic drugs on chitosan derivatives », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 44, n° 2, p. 245- 257, 2008.
- [57] I. Smirnova, S. Suttiruengwong, et W. Arlt, « Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems », *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 350, p. 54- 60, 2004.
- [58] V. P. Costa, M. E. M. Braga, C. M. M. Duarte, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, M. H. Gil, et H. C. de Sousa, « Anti-glaucoma drug-loaded contact lenses prepared using supercritical solvent impregnation », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, n° 1, p. 165- 173, 2010.
- [59] A. M. Bakry, S. Abbas, B. Ali, H. Majeed, M. Y. Abouelwafa, A. Mousa, et L. Liang, « Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications », *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 15, n° 1, p. 143- 182, 2016.
- [60] L. W. Chan, L. T. Lim, et P. W. Heng, « Microencapsulation of oils using sodium alginate. », *J Microencapsul*, vol. 17, n° 6, p. 757- 766, déc. 2000.
- [61] R. V. Tonon, C. R. F. Grosso, et M. D. Hubinger, « Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying », *Food research international (Ottawa, Ont.)*, vol. 44, n° 1, p. 282—289, janv. 2011.
- [62] M. Rubilar, E. Morales, K. Contreras, C. Ceballos, F. Acevedo, M. Villarroel, et C. Shene, « Development of a soup powder enriched with microencapsulated linseed oil as a source of omega-3 fatty acids », *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 114, n° 4, p. 423- 433, 2012.

- [63] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, et R. Saurel, « Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview », *Food research international (Ottawa, Ont.)*, vol. 40, n° 9, p. 1107–1121, nov. 2007.
- [64] J. Velasco, M. Dobarganes, et G. Márquez-Ruiz, « Variables affecting lipid oxidation in dried microencapsulated oils », *Grasas y Aceites*, vol. 54, 2003.
- [65] Y. Long, D. York, Z. Zhang, et J. A. Preece, « Microcapsules with low content of formaldehyde: preparation and characterization », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 37, p. 6882- 6887, 2009.
- [66] M. M. S. Navarro, F. P. Nohales, F. A. Aís, et C. O. Barceló, « Polymer Shell Nanocapsules Containing a Natural Antimicrobial Oil for Footwear Applications », in *UK Colloids 2011*, Berlin, Heidelberg, 2012, p. 73–77.
- [67] S. Gouin, « Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 15, p. 330- 347, 2004.
- [68] E. Soliman, A. El-Moghazy, M. Mohy Eldin, et M. Massoud, « Microencapsulation of Essential Oils within Alginate: Formulation and in Vitro Evaluation of Antifungal Activity », *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, vol. 3, p. 48- 55, 2013.
- [69] K. G. Desai et H. Park, « Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients », *Drying Technology - DRY TECHNOL*, vol. 23, p. 1361- 1394, 2005.
- [70] E. Teunou et D. Poncelet, « Batch and Continuous Fluid Bed Coating—Review and State of the Art », *Journal of Food Engineering - J FOOD ENG*, vol. 53, p. 325- 340, 2002.
- [71] L. Bullo, « Elaboration de matériaux poreux et étude de leurs propriétés d'adsorption de dioxines/furanes », 2016.
- [72] B. Abrahams, B. F. Hoskins, et R. Robson, « A new type of infinite 3D polymeric network containing 4-connected, peripherally-linked metalloporphyrin building blocks », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, p. 3606- 3607, 1991.
- [73] Z. Wang et S. M. Cohen, « Postsynthetic Covalent Modification of a Neutral Metal–Organic Framework », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 41, p. 12368- 12369, oct. 2007.
- [74] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, et M. J. Rosseinsky, « Generation of a solid Brønsted acid site in a chiral framework », *Chem. Commun.*, n° 11, p. 1287- 1289, 2008.
- [75] Y. Feng, S. Chen, M. Deng, T. Zhang, et Q. Zhang, « Energetic Metal–Organic Frameworks Incorporating NH₃OH⁺ for New High-Energy-Density Materials », *Inorg. Chem.*, vol. 58, n° 18, p. 12228- 12233, sept. 2019.
- [76] Y. Shang, B. Jin, R. Peng, Q. Liu, B. Tan, Z. Guo, J. Zhao, et Q. Zhang, « A novel 3D energetic MOF of high energy content: synthesis and superior explosive performance of a Pb(ii) compound with 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 35, p. 13881- 13887, 2016.
- [77] S. Zhang, X. Liu, Q. Yang, Z. Su, W. Gao, Q. Wei, G. Xie, S.-P. Chen, et S. Gao, « A New Strategy for Storage and Transportation of Sensitive High-Energy Materials: Guest-Dependent Energy and Sensitivity of 3D Metal–Organic-Framework-Based Energetic Compounds », *Chemistry - A European Journal*, vol. 20, 2014.
- [78] M. J. Rosseinsky, « Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 73, n° 1- 2, p. 15- 30, 2004.
- [79] H. M. Powell, « 15. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds », *J. Chem. Soc.*, n° 0, p. 61- 73, 1948.
- [80] A. D. McNaught et A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology - The « Gold Book »*. Blackwell Scientific publications.
- [81] J. Carroll, *Natural Gas Hydrates : A guide for Engineers*, 4ème éd. Gulf Professional Publishing, 2020.
- [82] A. N. Petelski, S. C. Pamies, A. G. Sejas, N. M. Peruchena, et G. L. Sosa, « Impact of confinement in multimolecular inclusion compounds of melamine and cyanuric acid », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 16, p. 8205- 8214, 2019.
- [83] G. A. Jeffrey, « Hydrate inclusion compounds », *Journal of inclusion phenomena*, vol. 1, n° 3, p. 211- 222, sept. 1984.

- [84] A. Hallbrucker et E. Mayer, « Unexpectedly stable nitrogen, oxygen, carbon monoxide and argon clathrate hydrates from vapour-deposited amorphous solid water: an X-ray and two-step differential scanning calorimetry study », *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 86, n° 22, p. 3785- 3792, 1990.
- [85] M. Granger, M. Dupont, et H. Ledon, « Clathrates de peroxyacides, leur préparation et leurs utilisations », CA2066050A1, 1992.
- [86] S. N. Lu Zhengquan, *Empirical expressions for gas hydrate stability law, its volume fraction and mass-density at temperatures 273.15 K to 290.15 K*, vol. 42. FRANCE, CHINA, 2008.
- [87] D. Spitzer, M. Comet, V. Keller, et M. Klaumünzer, « Synthèse hors équilibre haute et basse température par synthèse spray flash », FR3087351A1, 2019.
- [88] B. Risse, D. Hassler, et D. Spitzer, « PREPARATION OF NANOPARTICLES BY FLASH EVAPORATION », US 2015/0000846 A1.
- [89] A. Sève, V. Pichot, F. Schnell, et D. Spitzer, « Trinitrotoluene Nanostructuring by Spray Flash Evaporation Process », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, n° 9, p. 1051- 1056, 2017.
- [90] V. Pichot, A. Seve, J.-E. Berthe, F. Schnell, et D. Spitzer, « Study of the Elaboration of HMX and HMX Composites by the Spray Flash Evaporation Process », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, n° 12, p. 1418- 1423, 2017.
- [91] F. Pessina, « Toward particle size reduction by spray flash evaporation : the case of organic energetic crystals and cocrystals », 2016.
- [92] M. Comet, C. Martin, F. Schnell, C. Schwartz, B. Lallemand, G. Galland, et D. Spitzer, « Submicron Potassium Perchlorate: a Key Component to Reach Detonation in Binary Mixtures with Titanium Hydride », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. n/a, n° n/a.
- [93] B. Risse, D. Spitzer, D. Hassler, F. Schnell, M. Comet, V. Pichot, et H. Muhr, « Continuous formation of submicron energetic particles by the flash-evaporation technique », *Chemical Engineering Journal*, vol. 203, p. 158- 165, 2012.
- [94] V. Pichot, M. Comet, B. Risse, et D. Spitzer, « Detonation of nanosized explosive: New mechanistic model for nanodiamond formation », *Diamond and Related Materials*, vol. 54, p. 59- 63, 2015.
- [95] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumünzer, et M. R. Schaefer, « Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications », *Scientific Reports*, vol. 4, n° 1, p. 6575, oct. 2014.
- [96] M. Guillevic, V. Pichot, P. Fioux, F. Schnell, et D. Spitzer, « Nanodiamond-based energetic core-shell composites: The route towards safer materials », *Diamond and Related Materials*, vol. 93, p. 150- 158, 2019.
- [97] M. Comet, C. Martin, M. Klaumünzer, F. Schnell, et D. Spitzer, « Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosive », *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 243108, 2015.

Chapitre 2 :
Les techniques de caractérisation

Sommaire du chapitre :

<i>Introduction</i>	65
1. Les précurseurs utilisés	66
2. Les caractérisations spectroscopiques	66
2.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	66
2.2. La spectroscopie Raman	67
2.3. Les analyses thermiques	67
2.3.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	68
2.3.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	68
3. Les caractérisations morphologiques et structurales	69
3.1. La microscopie électronique (MEB)	69
3.2. La diffraction de Rayons X	70
4. Les caractérisations de sensibilités	71
4.1. La sensibilité au choc	71
4.2. La sensibilité au frottement	72
4.3. La sensibilité à la décharge électrostatique	73
5. Caractérisation des propriétés réactives	74
6. Préparation des composés d'inclusions par le procédé SFE	76
<i>Conclusion</i>	78
<i>Bibliographies</i> :	79

Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques utilisées dans le cadre de ces recherches pour caractériser les matériaux produits du point de vue de leurs propriétés structurales et réactives. Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties :

- La première traite des techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier la morphologie, la composition chimique et le comportement thermique des matériaux élaborés.
- La deuxième décrit les techniques de caractérisation propres aux matériaux énergétiques telles que les méthodes de mesures des seuils de sensibilité aux différentes formes de sollicitations et les mesures de vitesse de combustion en tubes.

Ces techniques ont été utilisées pour caractériser les propriétés morphologiques et structurales des matériaux élaborés de nature énergétique ou inerte.

1. Les précurseurs utilisés

La nitroglycérine qui a été utilisée pour réaliser ces recherches a été est fournie par Nitrochemie sous forme d'une solution à 5% en masse de nitroglycérine dans du méthanol afin de la flegmatiser pour le transport. Ainsi, avant chaque synthèse, la nitroglycérine a été concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif afin de l'extraire du solvant (15 min à 150 mbar et 67°C puis 5 min à 50 mbar et 67°C). Sa pureté a ensuite été confirmée par des analyses de spectroscopie infrarouge portant sur la fonction alcool présente uniquement dans le méthanol.

Le guanazole, la mélamine et le sulfamide ont été fournis par Sigma Aldrich. Le guanazole (3,5-diamino-1,2,4-triazole) présente une pureté de 98% (lot STBD1483V), la mélamine une pureté de 99% (lot MKCF8887) et le sulfamide une pureté de 99% (lot BCCD5505).

2. Les caractérisations spectroscopiques

2.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans un échantillon [1]. Cet échantillon peut être sous forme solide, liquide ou plus rarement gazeuse. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges dont la longueur d'onde est comprise entre 1 et 50 μm . Lorsque ce rayonnement traverse l'échantillon étudié, les énergies des photons infrarouges sont suffisantes pour provoquer des rotations ou des vibrations des liaisons chimiques du matériau. Selon la longueur d'onde, certains photons sont absorbés par la molécule ce qui provoque l'élongation ou la rotation des groupements chimiques alors que d'autres photons sont simplement transmis. Le principe de la mesure consiste donc à comparer l'intensité I du rayonnement transmis par la molécule par rapport à l'intensité I_0 du rayonnement incident à différentes longueurs d'ondes. On obtient ainsi un spectre d'absorption qui donne la transmittance $T = I/I_0$ ou l'absorbance $A = -\log(I/I_0)$ en fonction de la longueur d'onde incidente ou du nombre d'onde (qui est l'inverse de la longueur d'onde). Ce spectre permet ensuite, à l'aide de tables répertoriant les différents modes de vibrations en fonction du nombre d'onde, d'identifier la structure ainsi que la composition chimique de l'échantillon à partir des bandes de vibrations correspondant aux fonctions chimiques présentes.

Durant ces recherches, le mode dit ATR (Attenuated Total Reflection ou réflexion totale atténuée) a été utilisé. Ce mode consiste à placer directement l'échantillon (solide ou liquide) à étudier sur un diamant. Il est très facile à mettre en œuvre et ne demande que des petites quantités de matière.

Le mode ATR nécessite le passage d'une référence (simplement l'air) avant d'analyser l'échantillon.

Durant cette thèse, les échantillons ont été étudiés sur un spectrophotomètre IRTF Bruker Tensor 27. L'utilisation de cet appareil permet grâce à l'identification de bandes particulières de confirmer ou d'infirmier la présence d'un matériau dans un mélange.

2.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive de caractérisation de la composition et de la structure chimique d'un matériau. Elle repose sur le principe qu'un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière qui le traverse. Ce décalage correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu ce qui donne des informations sur le matériau. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie Infrarouge, car elles permettent d'étudier les modes vibrationnels des molécules [2].

Ainsi, dans ces recherches, la spectroscopie Raman a été utilisée pour identifier la présence de différentes molécules dans un seul et même matériau. Pour ce faire, les spectres des produits de bases ont été réalisés afin d'identifier une bande distincte pour chaque composé. Le matériau est ensuite discriminé selon ces deux bandes caractéristiques afin d'obtenir une carte de la répartition des espèces.

Les différents matériaux de cette thèse ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre Raman confocal fourni par Horiba et de type LabRAM HR evolution en utilisant le laser vert correspondant à une longueur d'onde de 532 nm.

2.3. Les analyses thermiques

L'analyse thermique est une technique d'analyse des matériaux énergétiques qui donne des informations sur la composition, la structure, les mécanismes et la cinétique des réactions. L'analyse thermique recouvre de nombreuses méthodes telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La première consiste à mesurer l'évolution de la masse (ATG) et la seconde du flux de chaleur (DSC) en fonction de l'élévation de température. Ces analyses

peuvent être réalisées sous flux de gaz inertes (N_2 , He, Ar) ou sous flux d'un mélange de gazeux oxydant (air, N_2/O_2 , Ar/ O_2).

2.3.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon quand celui-ci est soumis à une augmentation de la température selon une rampe de quelques degrés minutes (2-10°C/min). L'expérience peut être réalisée sous différentes atmosphères en fonction des besoins de l'analyse. L'appareil d'ATG utilisé durant cette thèse est un modèle SDT 650 Auto de la marque TA instruments. Pour réaliser une expérience, une faible masse de matériau énergétique (1 à 5 mg) est placée dans une nacelle sans couvercle en alumine. Cette nacelle placée sur un bras, puis introduite dans un four où l'échauffement souhaité est ensuite mis en œuvre. Cet appareil permet d'effectuer des expériences jusqu'à une température de 1400°C [3].

Dans le cadre de ces recherches, L'ATG a été utilisée à différentes fins :

- Déterminer la sensibilité thermique du matériau énergétique étudié, et notamment sa température de début de décomposition,
- Optimiser la teneur massique en nitroglycérine des différents composés d'inclusion préparés,
- Comprendre les interactions entre la nitroglycérine et la matrice et déduire des informations mécanistiques et structurales au moyen d'études conduites en mode isotherme,
- Evaluer la stabilité dans le temps des matériaux formulés,
- Définir les conditions de température à utiliser pour formuler les matériaux composites à base de nitroglycérine par le procédé SFE.

2.3.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui consiste à mesurer les variations d'enthalpie induites dans un matériau par les transformations physiques ou chimiques activées par une variation de température. Les transferts thermiques sont mesurés entre l'échantillon à analyser et un creuset de référence en aluminium pour les produits inertes, en acier recouvert d'or pour les échantillons énergétiques (creuset M20 de TUV SUD Schweiz). Il est possible grâce à cette technique d'observer différents phénomènes thermiques : des transformations qui absorbent de l'énergie (endothermique) ou qui libèrent de l'énergie (exothermique). Les transformations physiques les plus couramment observées sont des transitions vitreuses, des transitions solide-solide, des fusions, des

vaporisations, des sublimations. Il est aussi possible d'observer des transformations chimiques telles que des réactions chimiques ou des décompositions. Enfin, cette technique permet aussi de déterminer des valeurs d'enthalpie de réaction [4].

Les expériences de DSC effectuées dans le cadre de ces recherches ont été réalisées sur un appareil de DSC2500 de la marque TA instruments. Les expériences sont menées selon des lois de chauffe de 2 à 10°C/min sous flux d'azote de 50 mL/min pour les creusets en aluminium et 25 mL/min pour ceux en acier recouvert d'or. Cet appareil permet de travailler sur une gamme de température s'étendant de -90°C à 450°C.

3. Les caractérisations morphologiques et structurales

3.1. La microscopie électronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie utilisée pour caractériser la morphologie des matériaux. La microscopie électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons généré par un canon à électrons. A l'aide de lentilles, le faisceau est focalisé sur l'échantillon. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ces électrons secondaires sont amplifiés puis convertis en signal électrique grâce à un détecteur. Ce processus est ensuite répété en chaque point de l'échantillon à analyser par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux récupérés permet de reconstruire une image en relief de l'échantillon analysé. Il est possible de réaliser, sur des images provenant du MEB, une étude statistique de taille de particules dans l'échantillon analysé [5].

Le microscope utilisé à l'ISL est un microscope de type Nova NanoSEM 450 de la marque FEI. Ce microscope est équipé d'un canon thermoélectronique à émission de champ qui permet l'accroissement de la résolution et ainsi l'imagerie de particules de taille nanométrique (à partir de 10-20 nm). Ce microscope est équipé d'un système de spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDX) de type Bruker Nano Quantax. L'EDX est une technique d'analyse élémentaire qui permet d'identifier les éléments chimiques possédant un numéro atomique supérieur à celui du bore (5) présents dans un matériau.

Afin de réaliser les mesures, les échantillons sont préparés en saupoudrant une petite quantité du matériau à étudier sur un support recouvert d'un scotch graphité conducteur, stable dans le vide. L'échantillon est ensuite recouvert d'une fine couche d'or déposé par pulvérisation cathodique afin de réaliser un dépôt d'une épaisseur d'environ 10 nm. Ce dépôt facilite l'écoulement des charges

électriques et l'obtention d'une image de meilleure qualité. Il est réalisé à l'aide d'un métaliseur QUORUM Q150 V Splus. Le courant de pulvérisation est de 20 mA, la chambre étant maintenue sous une pression de $1 \cdot 10^{-2}$ mbar.

3.2. La diffraction de Rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne s'applique qu'aux matériaux solides. Pour réaliser une mesure de DRX sur une poudre, l'échantillon est disposé sous forme d'une poudre aplanie sur une coupelle. Des rayons X sont ensuite envoyés sur cet échantillon et un détecteur effectue un balayage angulaire autour de l'échantillon afin de mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Dans le même temps, le support de l'échantillon est mis en rotation afin d'éviter les effets découlant d'une orientation préférentielle du matériau analysé.

Le principe de mesure est celui de l'interaction entre les rayons X et la matière qui permet d'étudier la disposition des atomes dans un matériau cristallisé. En effet, la longueur d'onde des rayons X est semblable à celle des distances interatomiques (de l'ordre de l'Angström, 10^{-10} m). Le balayage par les rayons X provoque des interférences constructives ou destructives avec le réseau d'atomes de la matière cristallisée étudiée. Selon la direction d'interactions, un flux important de photons X sera produit, ou au contraire le flux sera très faible ; ces variations en fonction des directions donnent naissance au phénomène de diffraction des rayons X. On appelle « pics de diffraction » les directions dans lesquelles les interférences sont constructives. Ces pics sont identifiés au plan (hkl) où h, k et l, (des nombres entiers) sont les indices de Miller. La position angulaire de ces pics peut être déterminée très simplement par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

Avec :

- d, distance entre deux plans cristallographiques (nm)
- θ , demi-angle de déviation entre le rayon incident et le rayon diffracté (radians)
- n, ordre de réflexion (nombre entier)
- λ , longueur d'onde des rayons X (nm)

Ces différents pics permettent de tracer un diffractogramme représentant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. A partir de ce diffractogramme, l'intensité et la position des pics peuvent être comparées avec une base de données ICDD (de l'anglais International Center for

Diffraction Data). Ainsi il est possible d'identifier le ou les composés présents dans l'échantillon à condition qu'ils soient cristallisés.

L'appareil de DRX utilisé durant cette thèse est un D8 advance de la marque Bruker équipé d'un détecteur Lynxeye. La radiation de travail est une radiation Cu k- α de 5 à 80° à une vitesse de 1,2°/min.

4. Les caractérisations de sensibilités

Les seuils de sensibilités aux sollicitations mécanique (impact, frottement) et à la décharge électrostatique (DES) ont été mesurés pour tous les matériaux préparés en quantité suffisante dans le cadre de ces recherches. L'ensemble de ces caractérisations a été mise en œuvre selon les procédures de l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN) appelées STANAG (STANdardization Agreement). On définit le seuil de sensibilité comme la plus haute valeur de niveau d'énergie pour laquelle l'échantillon ne réagit pas à six tests consécutifs.

L'ensemble de ces techniques de caractérisations est destructif vis-à-vis des échantillons à analyser.

4.1. La sensibilité au choc

La mesure de sensibilité au choc est réalisée à l'aide d'un mouton de choc de type BFH-12, commercialisé par l'entreprise OZM Research. Cet appareil est équipé de marteaux de différentes masses (250g, 500g, 1kg, 5kg, 10kg) pouvant être lâchés d'une hauteur variable allant de 10 à 100 cm. Le marteau vient impacter une cellule métallique composée de deux cylindres en acier (10*10 mm, de type BFH-SR-200) maintenus par un anneau de guidage également en acier (16*10*13 mm, type BFH-SC-100). L'échantillon à tester est placé entre ces deux cylindres, la prise d'essai pour un matériau énergétique est de 40 mm³. En fonction de la hauteur et de la masse choisies pour le test, l'énergie minimale (J) pour initier la réaction pyrotechnique d'un matériau peut être déterminée par la formule suivante :

$$E_p = m * g * h$$

Avec :

- E_p : Energie potentielle de pesanteur appliquée à la matière énergétique (J),
- g : constante d'accélération de la pesanteur (9,81m.s⁻²),
- h : hauteur de chute du marteau (m)

L'appareil permet de mesurer des seuils de sensibilité entre 0,25 J à 100 J. La valeur minimale de sensibilité à l'impact pour laquelle le transport des matériaux énergétiques est autorisé sur la voie publique par les normes internationales est de 2 J [6].

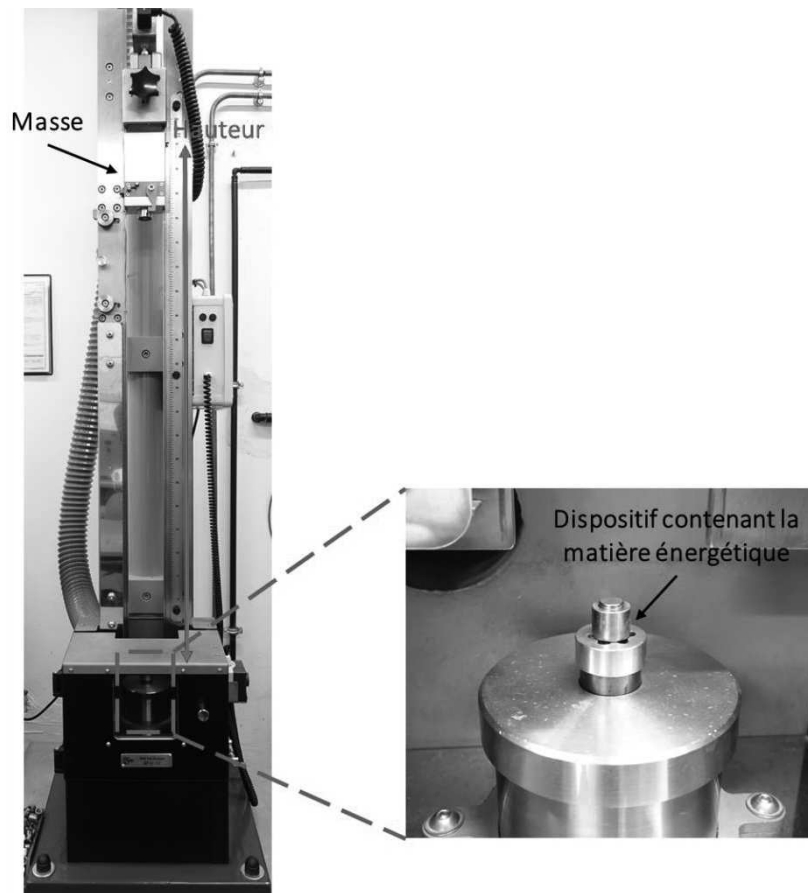


Figure 8 : Mouton de choc BFH-12 du fournisseur OZM Research

4.2. La sensibilité au frottement

La mesure de sensibilité à la friction est réalisée à l'aide d'un appareil FSKM-10 commercialisé par OZM Research. L'échantillon de matière énergétique (10 mm^3) est déposé sur une plaquette en porcelaine striée, un crayon en porcelaine vient ensuite exercer un mouvement de va-et-vient sur l'échantillon. La force est définie par la masse employée et par la position de cette masse sur le bras de levier. L'appareil possède deux bras de levier interchangeables, l'un comprenant trois positions pour les matériaux très sensibles et l'autre comportant six positions pour les matériaux moins sensibles. La force pouvant être appliquée avec cet appareil est comprise entre 0,1 et 360 N. Le seuil minimal de sensibilité au frottement permettant le transport de matériaux énergétiques sur les voies publiques est de 80 N [7].

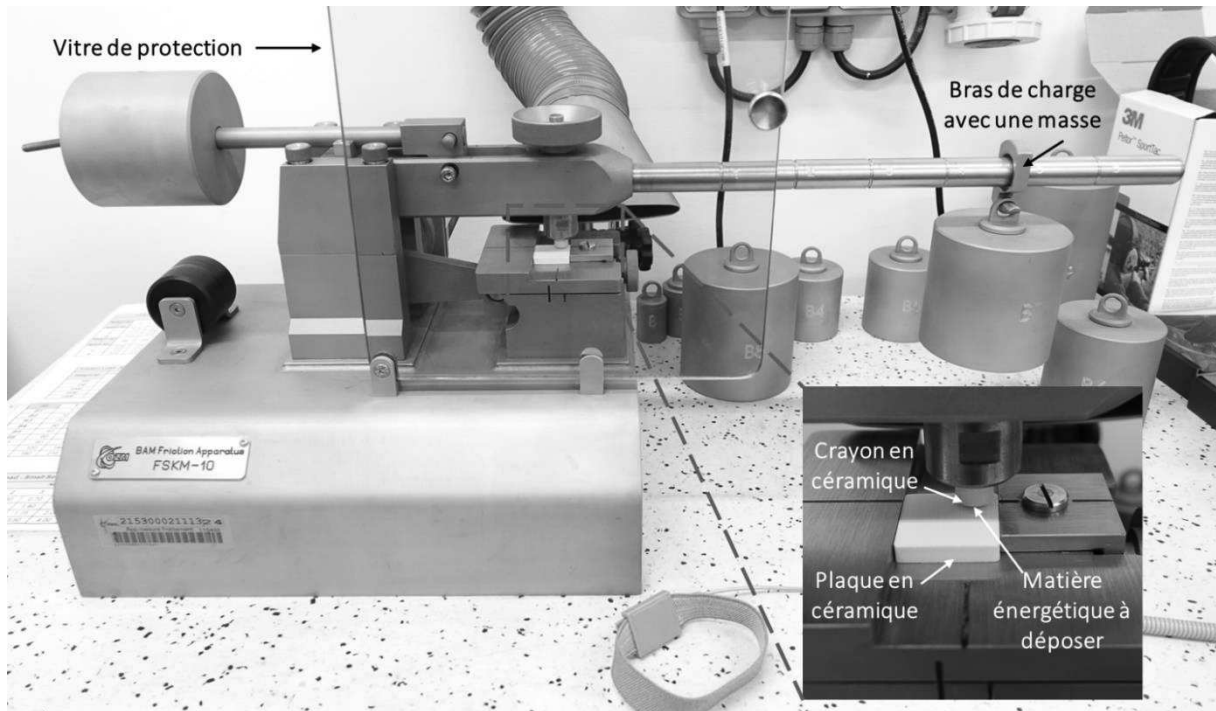


Figure 9 : Appareil de friction FSKM-10 du fournisseur OZM Research

4.3. La sensibilité à la décharge électrostatique

La mesure de sensibilité à la décharge électrostatique est réalisée à l'aide d'un appareil XSPARK 10 fourni par OZM Research. L'échantillon de matière énergétique (7 mm³) est placé en contact d'une des électrodes. Un arc électrique traverse la matière en apportant une énergie dont la valeur dépend de la capacité choisie (0,045 à 200 nF) et de la tension appliquée (4 à 10 kV). L'équation suivante permet de calculer l'énergie apportée à la matière :

$$E = \frac{0.5 * U^2 * C^2}{C + Ck}$$

Avec :

- E : L'énergie électrique apportée par l'arc électrique (J),
- C : La capacité du condensateur choisie et Ck la capacité intrinsèque du circuit électrique de l'appareil (F),
- U : la tension appliquée (V).

L'appareil est ainsi capable de délivrer une énergie comprise en 0.14 mJ et 10 J.



Figure 10 : Appareil ESD 2008A du fournisseur OZM research

5. Caractérisation des propriétés réactives

Les vitesses de combustion des différents produits utilisés ont été déterminées grâce à la technique des tests dit « en tube ».

Cette technique consiste à mesurer la distance parcourue par le front de flamme en fonction du temps à l'aide d'une caméra rapide. La composition réactive étant placée dans un tube en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) transparent qui permet l'observation. La mesure de vitesse est réalisée dans un caisson de détonation fermé et timbré à 3g d'explosif équivalent TNT (TriNitroToluène).

Pour la mesure de vitesse de détonation de la nitroglycérine un tube de 7,5 cm de longueur possédant un canal central cylindrique de 3 mm de diamètre est utilisé. Le remplissage des tubes a été réalisé en bouchant l'une des extrémités à l'aide d'un scotch et en utilisant une pipette Pasteur pour remplir de nitroglycérine le canal central du tube. Le remplissage du tube doit être réalisé immédiatement avant le tir, afin d'éviter la dégradation physique du tube (fissuration) par l'action de la nitroglycérine. Cet effet, qui survient rapidement avec les solvants peu visqueux (éthanol, acétone)

se produit plus lentement avec la nitroglycérine dont la viscosité est plus importante. La masse de matière est contrôlée à l'aide d'une balance. Le tube est ensuite placé délicatement dans l'enceinte.

L'amorçage est assuré par un détonateur MIR-0 (Davey-Bickford) placé directement en contact avec le haut du tube. L'opérateur peut ensuite déclencher le système d'allumage à distance. Le phénomène est enregistré à travers une vitre en verre feuilleté à l'aide d'une caméra rapide (Photron FASTCAM) fonctionnant à 600 000 images par secondes (Figure 4).



Figure 11 : Photo du dispositif caméra rapide (à gauche) et du caisson de détonation (à droite)

En analysant l'enregistrement vidéo, il est possible de calculer la vitesse de détonation du produit en mesurant le déplacement du front de flamme en fonction du temps dont l'écoulement est proportionnel au nombre d'images enregistrées.

Pour confirmer ou infirmer la formation d'une détonation, une plaque témoin d'acier d'épaisseur égale à 1 mm est placée au-dessous du tube. Ce dispositif constitue un moyen de diagnostic qualitatif simple et efficace : une détonation perce la plaque, alors qu'une déflagration la déforme seulement.

Pour les tests de combustion, un rail coulissant muni d'une grille a été utilisé. (Figure 5) Le matériau à tester est placé sur la grille et ce dernier est amené au-dessus d'une flamme produite par un brûleur. Le phénomène est enregistré par caméra rapide.

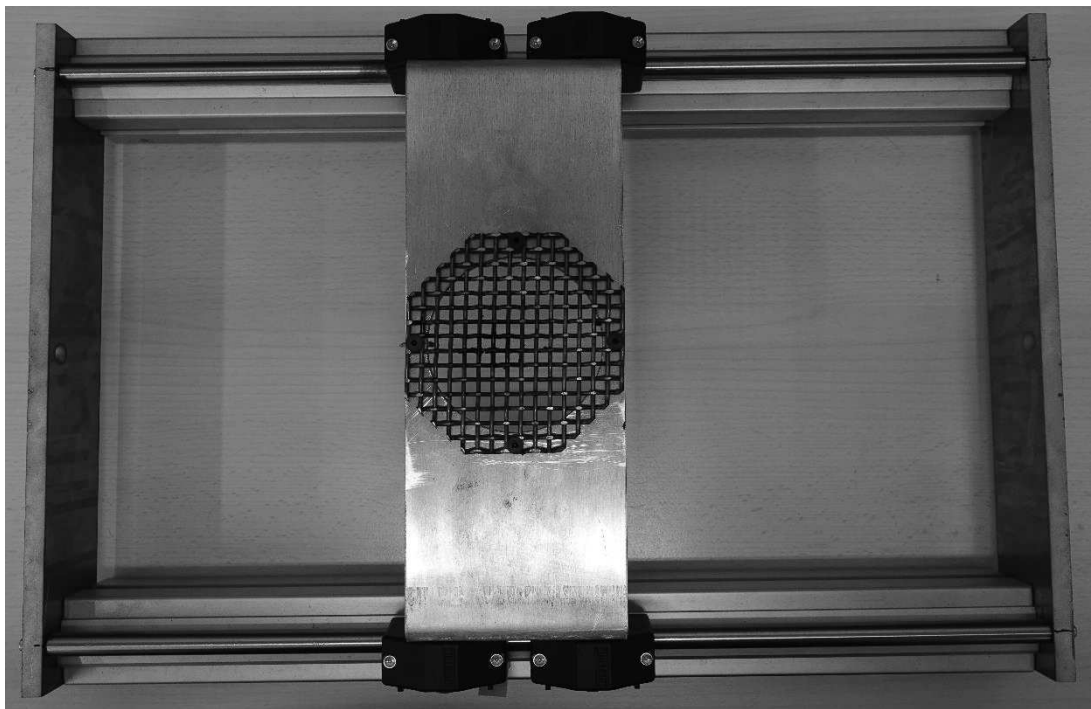


Figure 12 : Rail coulissant utilisé pour les mesures de combustion.

6. Préparation des composés d'inclusions par le procédé SFE

Le procédé d'évaporation flash de spray (Spray Flash Evaporation ou SFE) est une technique de miniaturisation de particules sous forme submicrométrique ou nanométrique développée au sein du laboratoire NS3E de l'ISL [8][9]. Ce procédé est protégé par plusieurs brevets. Le principe de la technique repose sur l'évaporation flash du solvant et la solidification rapide du soluté qui s'ensuit. La méthode consiste à placer la solution préalablement préparée dans un réservoir qui est pressurisé avec de l'azote. La solution passe ensuite par une buse de brumisation maintenue à une température constante (60 - 120°C). La température de chauffage de la buse est contrôlée par un régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID) qui permet un maintien de la température durant toute la durée de l'expérience. La solution est nébulisée dans une chambre d'atomisation maintenue sous pression

réduite (1 – 5 mbar) à l'aide d'une pompe à vide. Cette chute de pression soudaine induit l'évaporation flash du solvant et la solidification quasi instantanée du composé sous forme de particules nanométriques ou submicroniques. Les vapeurs de solvant entraînent les particules jusqu'à dans un filtre placé à la suite de la chambre d'atomisation.

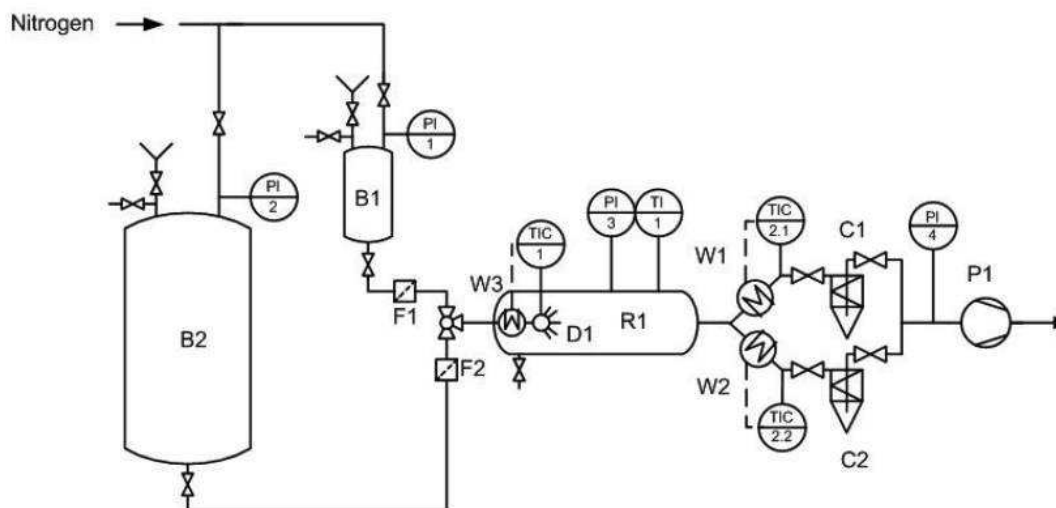


Figure 6 : Schéma fonctionnel de l'installation SFE

Les conditions d'utilisation du procédé pour la synthèse des composés binaires à base de nitroglycérine sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Conditions d'utilisation du SFE pour la synthèse des composés binaires.

	Guanazole/NG	Sulfamide/NG	Mélatrine/NG
Solvant	Ethanol (500 mL)	Ethanol (500 mL)	Ethanol (500 mL) + Eau (100 mL)
Température de la buse (°C)	100	110	100
Température de la paroi de la chambre (°C)	100	100	100
Techniques particulières	/	/	Chauffage du coude à l'aide d'un décapeur thermique avant le filtre
Quantité produite (mg)	50	50	10

Conclusion

La caractérisation des matériaux énergétiques consiste à les étudier du point de vue de leur nature et de leurs propriétés réactives. L'étude de la nature de ces matériaux consiste à déterminer leur composition chimique et à étudier l'agencement de la matière qui les compose (structure et morphologie). L'étude des propriétés réactives des matériaux énergétiques consiste à examiner la façon dont ils se décomposent sous l'action de différentes formes de sollicitations, afin de déterminer leur stabilité, leur sensibilité et leur mode de réaction : combustion, déflagration ou détonation. Le rapprochement des résultats obtenus permet de corréler les propriétés réactives d'un matériau donné à ses caractéristiques morphologiques, afin de comprendre son fonctionnement spécifique.

Bibliographies :

- [1] S. Petit et J. Madejova, « Chapter 2.7 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy », in *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya et G. Lagaly, Éd., in *Developments in Clay Science*, vol. 5. Elsevier, 2013, p. 213-231. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3>.
- [2] G. S. Bumbrah et R. M. Sharma, « Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse », *Egypt. J. Forensic Sci.*, vol. 6, n° 3, p. 209-215, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.
- [3] S. Loganathan, R. B. Valapa, R. K. Mishra, G. Pugazhenti, et S. Thomas, « Chapter 4 - Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials », in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, et R. K. Mishra, Éd., in *Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2017, p. 67-108. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9>.
- [4] M. Abd-Elghany et T. M. Klapötke, « A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic materials », *Phys. Sci. Rev.*, vol. 3, n° 4, p. 20170103, 2018, doi: [doi:10.1515/psr-2017-0103](https://doi.org/10.1515/psr-2017-0103).
- [5] A. Yoshida, Y. Kaburagi, et Y. Hishiyama, « Chapter 5 - Scanning Electron Microscopy », in *Materials Science and Engineering of Carbon*, M. Inagaki et F. Kang, Éd., Butterworth-Heinemann, 2016, p. 71-93. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00005-2>.
- [6] Military Agency for Standardization (MAS), « Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Impact sensitivity », vol. No. 4489, p. 1- 26, 1999.
- [7] Military Agency for Standardization (MAS), « Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Friction sensitivity tests », vol. No. 4487, p. 1-18, 2009.
- [8] D. Spitzer, M. Comet, V. Keller, et M. Klaumünzer, « Synthèse hors équilibre haute et basse température par synthèse spray flash », FR3087351A1, 2019.
- [9] B. Risse, D. Hassler, et D. Spitzer, « PREPARATION OF NANOPARTICLES BY FLASH EVAPORATION », US 2015/0000846 A1.

Chapitre 3 :
Stabilisation de la nitroglycérine sous forme de
composés d'inclusion

Sommaire du chapitre :

<i>Introduction</i>	84
1. Identification de molécules interagissant avec la nitroglycérine	85
1.1. Méthode mise en œuvre	85
1.2. Molécules hôtes identifiées	88
2. Préparation des composés d'inclusion sous forme micrométrique par procédé d'évaporation lente.....	90
2.1. Protocole de formulation	90
2.2. Caractéristiques morphologiques des composés d'inclusion micrométriques.....	91
2.2.1. Guanazole/Nitroglycérine	91
2.2.2. Sulfamide/Nitroglycérine	96
2.2.3. Mélamine/Nitroglycérine	101
2.3. Etude de la stabilité des composés d'inclusion micrométriques	106
2.3.1. Description de la méthode utilisée	106
2.3.2. Guanazole/Nitroglycérine	109
2.3.3. Sulfamide/Nitroglycérine	110
2.3.4. Mélamine/Nitroglycérine	112
2.3.5. Conclusions.....	114
3. Les composés d'inclusion sous forme submicrométrique	115
3.1. La préparation des composés d'inclusion par le procédé SFE	115
3.2. Les caractéristiques morphologiques des composés d'inclusion formulés par SFE	116
3.2.1. Guanazole/Nitroglycérine	116
3.2.2. Sulfamide/Nitroglycérine	119
3.2.3. Mélamine/Nitroglycérine	122
3.3. Etude de la stabilité des composés d'inclusions formés par SFE	125
3.3.1. Guanazole/Nitroglycérine	125
3.3.2. Sulfamide/Nitroglycérine	128
3.3.3. Mélamine/Nitroglycérine	131
3.3.4. Conclusions.....	133
4. Conclusion	134
<i>Bibliographie</i> :.....	136

Introduction

Ce troisième chapitre s'intéresse à la stabilisation de la nitroglycérine sous forme de composés d'inclusion bimoléculaires qui se forment grâce à des interactions de différentes natures entre la nitroglycérine et la molécule hôte qui lui est associée.

La première étape de cette recherche a consisté à identifier des molécules capables d'interagir d'un point de vue physique avec la nitroglycérine tout en étant compatible chimiquement avec elle. La méthode qualitative utilisée à cette fin et les résultats correspondants sont exposés dans la première partie de ce chapitre. Trois molécules ont été ensuite sélectionnées en raison de leur affinité marquée pour la nitroglycérine : la mélamine, le guanazole et le sulfamide, afin de préparer des composés d'inclusion.

La deuxième partie décrit la préparation des matériaux guanazole/nitroglycérine, sulfamide/nitroglycérine et mélamine/nitroglycérine par un procédé d'évaporation lente d'un solvant commun, puis leur caractérisation au moyen de différentes techniques d'analyse, et enfin l'étude de leur stabilité dans le temps.

La troisième partie traite de la préparation de ces mêmes composés par le procédé d'évaporation flash de spray (SFE) développé au laboratoire NS3E et breveté. Les propriétés morphologiques et structurales de ces matériaux et leur stabilité ont été étudiées en suivant le même schéma que dans la deuxième partie du chapitre. La comparaison des propriétés des matériaux obtenus par les deux procédés a finalement permis de comprendre la nature des interactions entre la nitroglycérine et chacune de ses matrices hôtes.

1. Identification de molécules interagissant avec la nitroglycérine

1.1. Méthode mise en œuvre

Une méthode qualitative a été mise en œuvre afin d'identifier des molécules susceptibles d'interagir physiquement avec la nitroglycérine. Cette méthode consiste à déposer sur un disque de laiton une goutte de nitroglycérine, un échantillon de la molécule étudiée, et un mélange des deux substances. L'expérience est réalisée à la température ambiante ($\approx 20^{\circ}\text{C}$ pendant 4h), à la température du réfrigérateur ($\approx 4^{\circ}\text{C}$ pendant 4h) et à la température du congélateur ($\approx -18^{\circ}\text{C}$ pendant 12h).

Une bonne interaction entre la nitroglycérine et la molécule testée se caractérise par la formation d'une seule phase solide, le résultat est alors noté « + ».

Une interaction moins bien définie qui se caractérise souvent par la formation d'un système pâteux, le résultat est alors noté « +/- ».

Enfin, l'absence d'interaction entre la nitroglycérine et la molécule testée se matérialise par la coexistence des deux substances sous une forme indépendante telle que deux liquides non miscibles ou un mélange dans lequel la phase liquide et la phase solide sont nettement séparées. L'absence d'interactions est notée « - ».

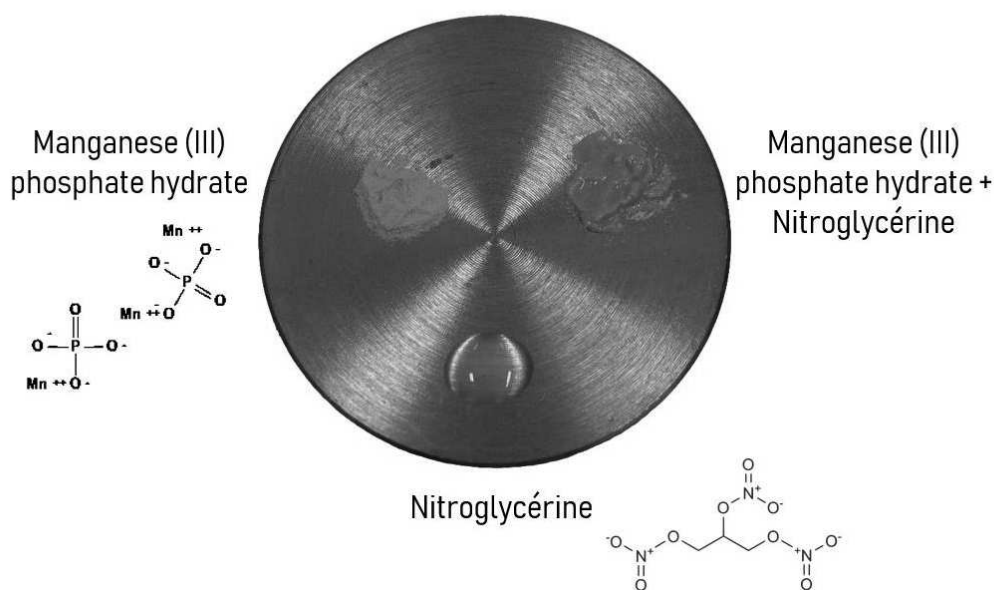


Figure 13 : Exemple d'un test de criblage

L'ensemble des résultats obtenus avec les différentes molécules testées est reporté dans le tableau 1 :

Tableau 2 : Résultats détaillés de l'étude de criblage

Produits	Température ambiante	4°C	-18°C
Acide phytique	+/-	+/-	+/-
Dinitramidure d'ammonium (ADN)	+/-	+/-	+/-
Tetranitrate d'érythritol (ETN)	+	+	+
Pentrite (PETN)	+/-	+/-	+/-
CL-20	+/-	+/-	+/-
Fox-7	-	-	-
Octogène (HMX)	+/-	+/-	+/-
Hexogène (RDX)	+/-	+/-	-
3,5-Diamino-1,2,4-triazole	+	+/-	+
L-arginine	+/-	+	+/-
D-mannitol	+/-	+/-	+/-
Aluminium nitrate nonahydrate	-	-	-
Acide glutarique	-	-	+/-
Urée	-	-	-
Magnésium sulfate hexahydrate	-	+/-	-
Mélamine	+	+	+
Triethyl citrate	-	-	-
L-cystéine	+/-	+/-	+/-
1-octadecanol	-	-	-
Citrate de bismuth	+/-	+/-	+/-
Octadecylamine	-	-	-
3-oxazolidinone	+/-	+/-	-
Camphre	-	-	-
Tris(hydroxyméthyl)nitrométhane	+/-	+/-	+/-
2-Thiouracil	+/-	-	-
Phosphate de cellulose	+/-	+	+
Acide citrique	-	-	-
Hexaethylenetetramine	+/-	+/-	-
L-phenylalanine	-	-	-
Acide mucique	+/-	+/-	+
Uracil	+/-	-	-
Vitamine C	+/-	+/-	-
Acide téréphtalique	-	-	-
Salicylate de sodium	-	-	-
4-Aminobenzamide	+/-	+/-	-
Paracétamol	+/-	+	+/-
Nicotinamide	+/-	+/-	-
Ibuprofène	+/-	+	+/-
Aspirine	-	-	-
Vanilline	-	-	+/-
2,4-dinitro-6-méthylphénol	-	-	-
Acide 3,5-dinitrobenzoïque	-	-	-

Azodicarbonamide	-	-	-
Acide barbiturique	+/-	+/-	+/-
Ethanolamine	-	-	-
Chlorure d'hexadécyltriméthylammonium	-	-	-
Dioxyde de silicium	+/-	-	+/-
Succinimide	+/-	+/-	+/-
Anhydride succinique	+/-	+/-	+
5-phenyl-1H-tetrazole	-	-	-
2,4,6-triaminopyrimidine	+/-	+/-	+/-
Polyaniline	-	-	-
Acetanilide	+/-	+/-	+/-
Acétylacétate de fer	-	-	-
Sulfate de calcium dihydrate	+	+	+
Sulfate de zirconium tétrahydrate	+/-	-	-
3-hydroxyacétanilide	+/-	+/-	+/-
Chlorure de calcium	-	-	-
Acétate d'yttrium tétrahydrate	+/-	+/-	+/-
Salicylaldéhyde	-	-	-
2,4-dinitrophenylhydrazine	+/-	-	-
Hydroquinone	+/-	+/-	+/-
Phosphate de fer hydrate	+/-	+/-	+/-
Phosphate de bismuth	-	-	-
Sulfate de bismuth	-	+	+
Phosphate d'argent	+/-	+/-	+/-
Phosphate de manganèse hydrate	+	+	+
Sulfate de cuivre	+/-	-	+/-
4-hydroxypyridine	-	-	-
Acétylacétate d'yttrium	+/-	+/-	+/-
Paraformaldéhyde	+/-	+	+
Sulfate d'hydrazine	+	+	+
3-amino-1,2,4-triazole	+/-	+/-	+/-
Luminol	-	-	-
Sel de sodium luminol	-	+/-	-
Sulfate d'hydroxychloroquine	+/-	-	-
Azythromicine	-	-	-
Thiouree	+/-	-	+/-
Sulfamide	+	+	+
Naphtalène-2-sulfonamide	+/-	+/-	+/-
Adénine	+/-	-	-
Cytosine	-	+/-	-
Guanine	+/-	-	-
Thymine	-	-	+/-

1.2. Molécules hôtes identifiées

L'étude de criblage a permis d'identifier différentes fonctions chimiques qui interagissent avec la nitroglycérine :

- Les fonctions amines
- Les cations métalliques
- Les cycles aromatiques
- Les esters nitriques

Afin de réaliser une étude approfondie de l'interaction de la nitroglycérine avec la matrice hôte, trois molécules ont été sélectionnées parmi celle présentant une bonne affinité pour la nitroglycérine : le 3,5-diamino-1,2,4-triazole, le sulfamide et la mélamine. Ces trois molécules ont été sélectionnées pour leur disponibilité commerciale, leur bonne solubilité ainsi que leur faible nocivité.

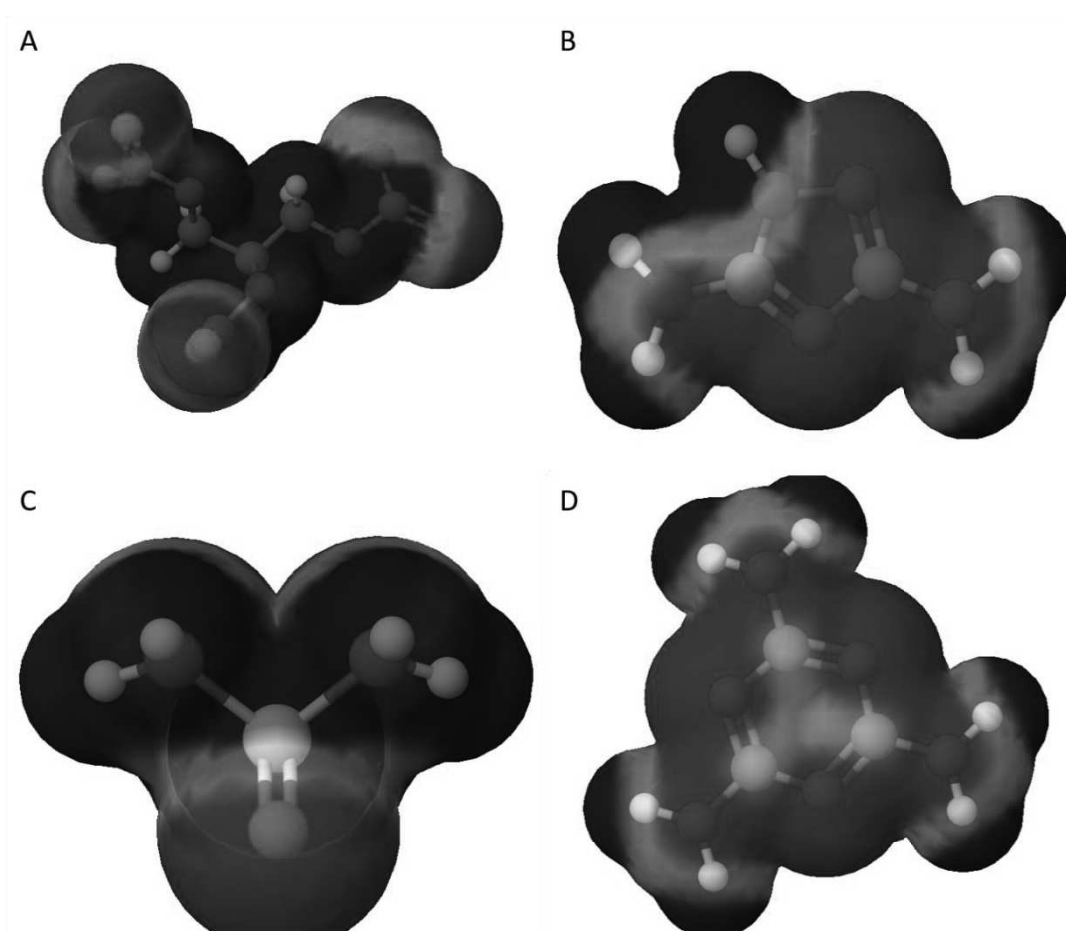
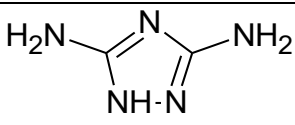
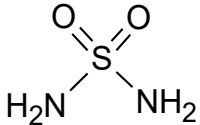
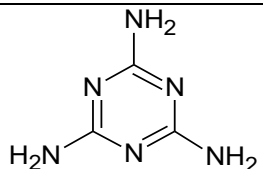


Figure 14 : Représentation graphique des densités électroniques des molécules de nitroglycérine (A), de guanazole (B), de sulfamide (C) et de mélamine (D)

Les densités électroniques de ces quatre molécules ont été représentées afin de comprendre les interactions entre la nitroglycérine et les trois molécules sélectionnées à l'aide du logiciel MolView. La nitroglycérine (Figure 14A) présente une densité électronique plutôt importante au niveau des groupements nitro et faible au niveau de la chaîne carbonée. Pour les molécules hôtes, la densité électronique est forte au cœur de la molécule et faible au niveau des groupes fonctionnels extérieurs. Ainsi, les groupes nitro de la nitroglycérine peuvent interagir avec les groupes fonctionnels extérieurs des molécules hôtes par des liaisons hydrogène. La nitroglycérine peut également former des empilements grâce aux interactions entre sa chaîne carbonée et la partie centrale (squelette) des molécules hôtes.

Tableau 3 : caractéristiques des produits sélectionnés comme matrice hôte pour l'étude

	Formule semi-développée	Couleur et aspect	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)
3,5-diamino-1,2,4-triazole (guanazole)		Poudre blanche	99,09	202
sulfamide		Solide blanc	96,1	93
mélamine		Poudre fine de couleur blanche	126,1	345

Des trois molécules sélectionnées, le guanazole est le seul à faire partie de la famille des explosifs cependant il présente des seuils de sensibilités extrêmement hauts à l'impact (> 40 J), à la friction (> 360 N) et à la décharge électrostatique (> 5 J) [1].

La suite de ce chapitre rapporte l'étude de la stabilisation de la nitroglycérine à l'aide des molécules hôtes sélectionnées. Ces composés d'inclusions seront produits de deux manières différentes : (1) par un procédé d'évaporation lente, (2) par l'utilisation du procédé d'évaporation flash de spray (SFE) développé au laboratoire.

2. Préparation des composés d'inclusion sous forme micrométrique par procédé d'évaporation lente

2.1. Protocole de formulation

La méthode d'évaporation lente est une technique de cristallisation qui consiste à laisser évaporer à température ambiante et à pression atmosphérique le solvant afin d'induire la cristallisation du soluté par sursaturation de la solution. Cette méthode est illustrée de manière simplifiée sur la figure suivante (Figure 15) :

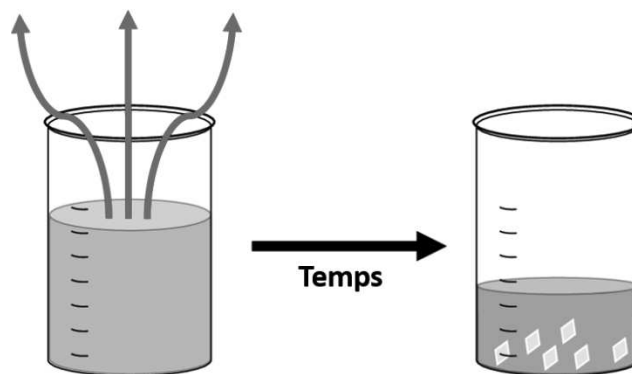


Figure 15 : Schéma simplifié de la méthode d'évaporation lente

Dans le cadre de cette thèse, la cristallisation a été réalisée en deux étapes. La première consistait à dissoudre la nitroglycérine (NG) et sa molécule hôte (MH) dans un solvant commun, l'éthanol absolu, dans une proportion molaire NG/MH égale à 1 : 1. Dans la seconde étape, le solvant est évaporé en condition ambiante dans un cristalliseur.

Les matériaux ainsi formés ont ensuite été caractérisés d'un point de vue morphologique et une étude de stabilité a été réalisée par analyse thermique sur ces trois composites.

2.2. Caractéristiques morphologiques des composés d'inclusion micrométriques

2.2.1. Guanazole/Nitroglycérine

Dans un premier temps, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier les molécules composant le matériau formé par évaporation lente. Les spectres de la nitroglycérine, du guanazole et du produit formé ont été réalisés. Certaines bandes caractéristiques de la nitroglycérine se retrouvent dans le spectre du produit, comme celle qui est observée vers 1270 cm^{-1} [16]. Cette dernière correspond à l'élongation symétrique de la liaison N-O et apparaît à 1267 cm^{-1} sur le spectre de la nitroglycérine pure. D'autre part, des bandes attribuées au guanazole sont observées dans le spectre du produit, comme celle qui apparaît vers 1558 cm^{-1} . Cette dernière qui correspond à la déformation de la liaison N-H, sort à 1557 cm^{-1} sur le spectre du guanazole pur. La spectroscopie infrarouge permet donc d'affirmer que le produit solide formé par évaporation lente contient bien de la nitroglycérine et du guanazole. (Figure 16)

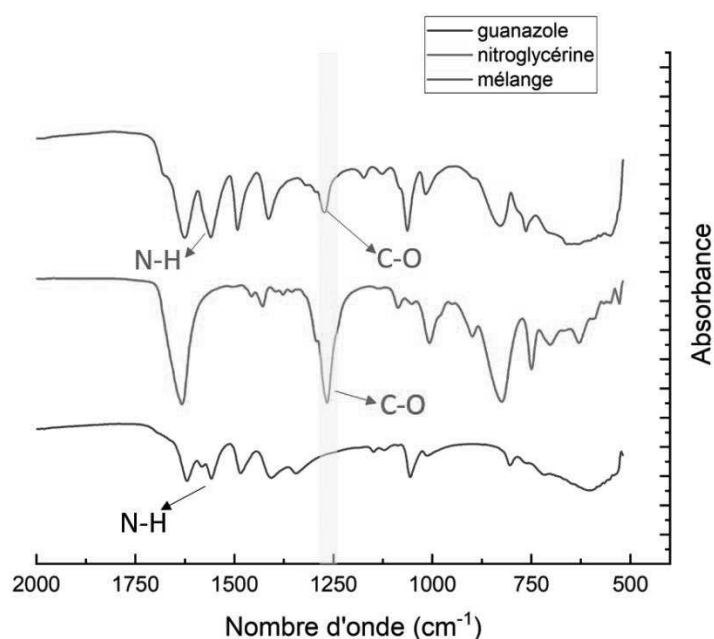


Figure 16 : Spectres IR du guanazole (noir), de la nitroglycérine (rouge) et du produit formé (bleu) représentés sur l'intervalle de nombre d'onde s'étendant de 500 à 2000 cm^{-1} .

Une étude par spectroscopie Raman a été menée pour confirmer la présence de nitroglycérine et comprendre sa répartition dans la matrice hôte de guanazole. Dans un premier temps, le spectre

Raman de la nitroglycérine seule a été réalisé puis celui du guanazole seul. Dans un second temps, l'échantillon produit par évaporation lente a été analysé sur une zone de dimensions : 40 μm x 40 μm x 14 μm . Le spectromètre Raman a balayé cette zone en réalisant des spectres à intervalles réguliers. Deux pics caractéristiques distincts ont été sélectionnés, l'un pour la nitroglycérine et l'autre pour le guanazole. Les domaines comportant de la nitroglycérine et du guanazole sont respectivement colorés en vert et en bleu. Ces résultats permettent de confirmer que le composé formé par évaporation lente contient bien de la nitroglycérine et du guanazole. Les représentations tridimensionnelles de la distribution de la nitroglycérine et du guanazole ont ensuite été réalisées (Figure 17A et 17B). La superposition de ces deux figures (Figure 17C) montre une ségrégation entre la nitroglycérine en bleu et le guanazole en vert.

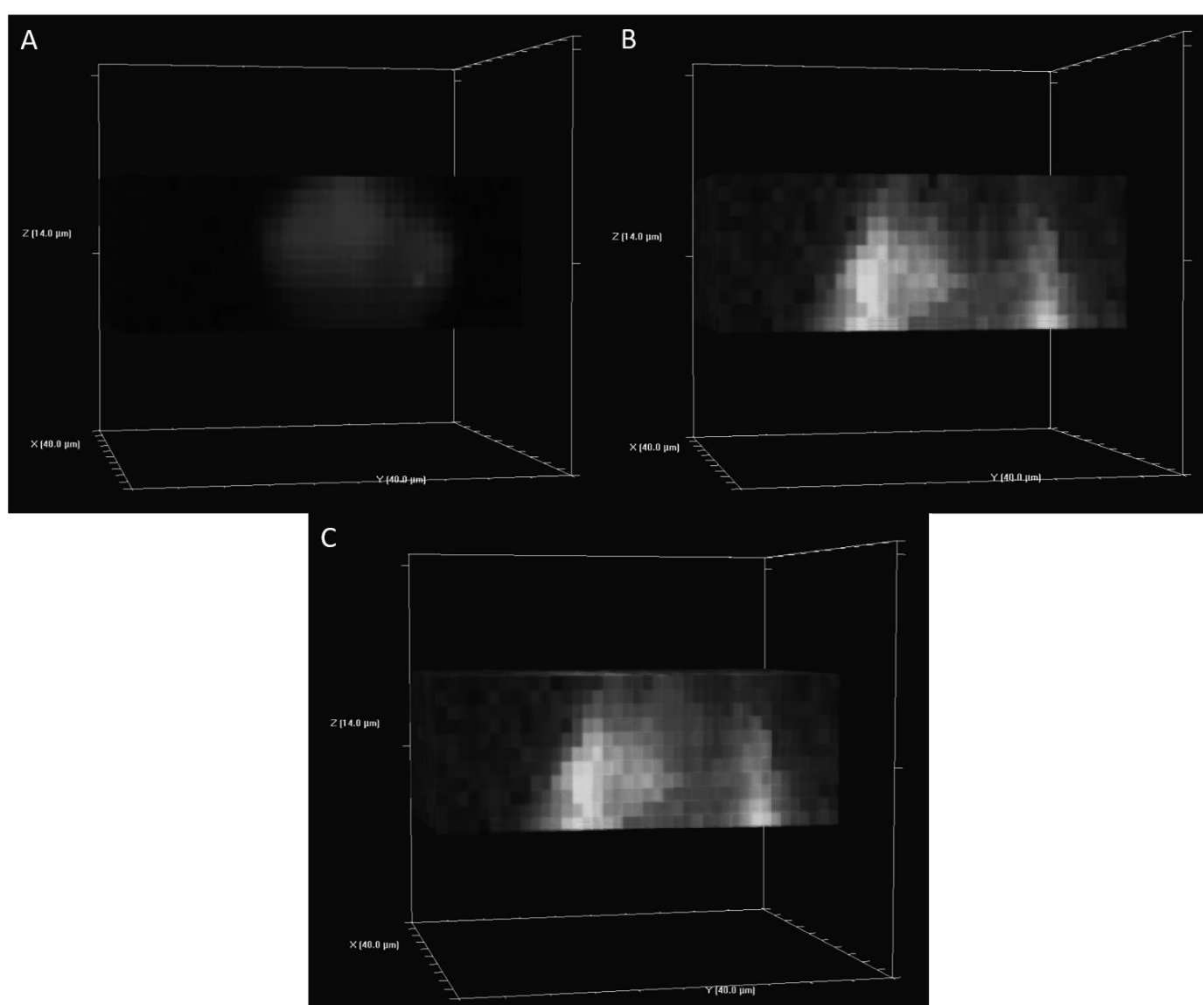


Figure 17 : Spectres Raman 3D du guanazole (bleu, A), de la nitroglycérine (vert, B) et du matériau guanazole/nitroglycérine (C).

La présence de pics sur le diffractogramme de rayons X du matériau nitroglycérine/guanazole montre que ce dernier est cristallisé. Les pics observés correspondent à ceux du guanazole pur. Dans le cas

de la formation d'un cocrystal ou d'un solvate, le diffractogramme serait différent de celui du matériau de départ avec l'apparition de nouveaux pics de diffraction. La nitroglycérine se trouve donc à l'état amorphe dans le matériau cristallisé de la matrice hôte. En conséquence, le matériau guanazole/nitroglycérine n'est ni un cocrystal ni un solvate mais un composé d'inclusion. (Figure 18)

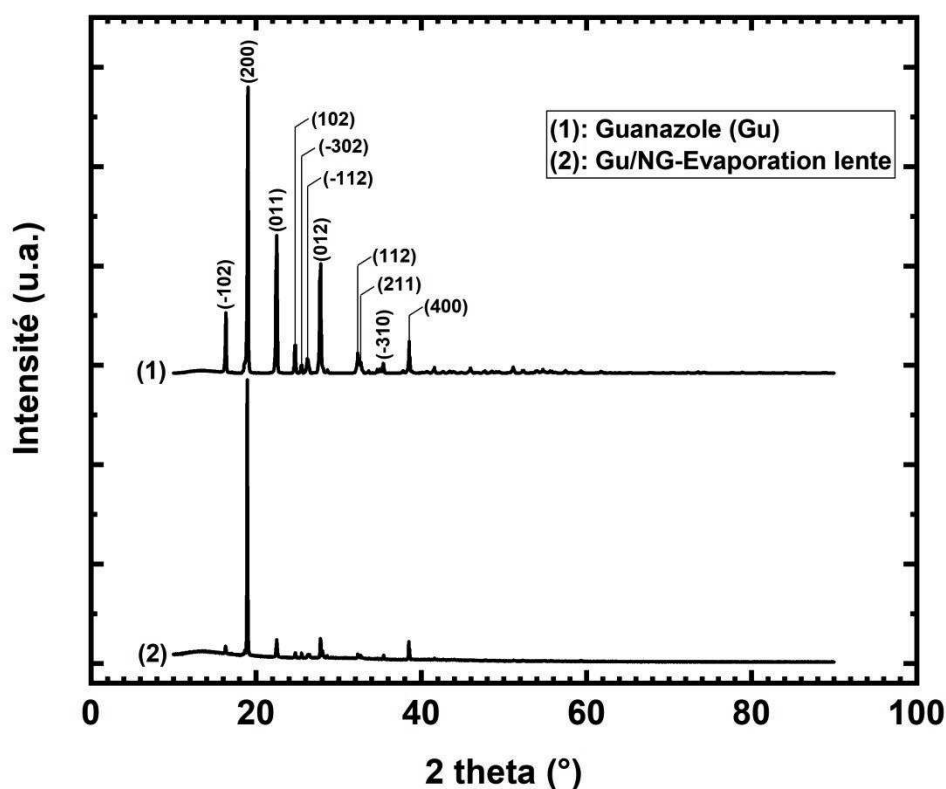


Figure 18 : Diffractogrammes de DRX du matériau de base guanazole (rouge) et du produit guanazole/nitroglycérine (noir)

Le guanazole et le matériau guanazole/nitroglycérine ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique, sur une plage de température s'étendant de la température ambiante à 800°C (Figure 19A). La décomposition du guanazole, qui s'effectue en plusieurs étapes, débute à 200°C. En effet, la première perte de masse (3%) débutant à 155°C correspond à la décomposition des impuretés présentes dans le produit commercial. L'endotherme observé sur la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) est produite par la fusion du guanazole (200 J/g). Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui sont rapportés par Dontsova *et al* [2].

L'analyse thermique réalisée sur le matériau guanazole/nitroglycérine préparé par évaporation lente (Figure 19B), met en évidence une première perte de masse qui débute à 100°C et se poursuit

jusqu'à 160°C, ce qui correspond à l'évaporation de la nitroglycérine. Celle-ci se produit bien avant la température d'auto-inflammation de la nitroglycérine qui est de 170°C. L'analyse thermogravimétrique permet donc de déterminer le ratio massique nitroglycérine/guanazole dans le matériau produit par évaporation lente, qui est ici égal à 40/60. Les pertes de masses successives qui se produisent ensuite, au-dessus de 200°C, correspondent à la décomposition du guanazole qui hébergeait la nitroglycérine. La première des deux pertes de masse de cette décomposition correspond à la dégradation des fractions azotées présentes dans le guanazole, la deuxième, à l'oxydation de la fraction carbonée restante. Le profil de décomposition du guanazole est identique à celui trouvé pour le guanazole pur. L'enthalpie de fusion du guanazole contenu dans le matériau guanazole/nitroglycérine est de 120 J/g. Elle correspond donc bien à celle du guanazole seul, qui ne représente que 60% de la masse du matériau. Ce résultat montre que l'enthalpie de fusion de la matrice de guanazole qui a hébergé la nitroglycérine n'est pas modifiée par l'évaporation de la nitroglycérine, ce qui signifie que le guanazole qui fond n'est pas nanostructuré. Pour expliquer cette observation, deux hypothèses peuvent être émises :

- Soit la migration de la nitroglycérine dans le guanazole vers la surface de la particule implique des phénomènes de dissolution/recristallisation du guanazole entretenues par les gradients de « concentration » de la nitroglycérine dans le matériau : le matériau se densifie au fur et à mesure de l'évaporation de la nitroglycérine.
- Soit la nitroglycérine est piégée dans des cavités de relativement grandes dimensions, dont la présence n'a pas d'influence notable sur la fusion du guanazole.

L'observation au microscope électronique à balayage du guanazole pur montre que ce matériau est composé de grosses particules présentant des arêtes nettes et une surface lisse (Figure 19C). L'observation du matériau guanazole/nitroglycérine produit par évaporation lente au même grossissement (x1000) montre que la surface du matériau présente des petits trous pouvant provenir de l'évaporation de la nitroglycérine sous l'effet du vide appliqué dans la chambre de l'appareil de microscopie électronique et de l'échauffement produit par le faisceau d'électrons à la surface du matériau.

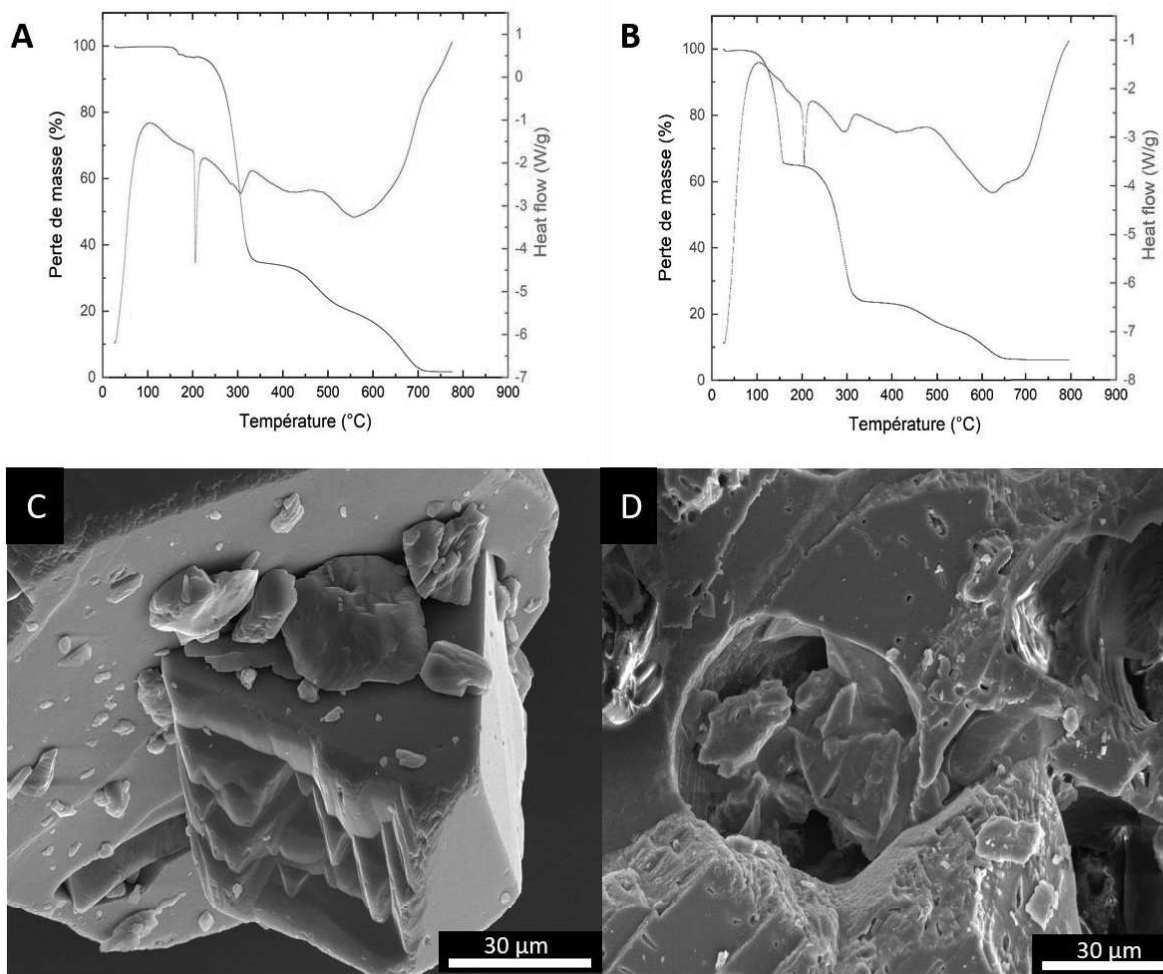


Figure 19 : Courbes d'ATG du guanazole commercial (A) et du matériau guanazole/NG (B). Images MEB du guanazole commercial (C) et du matériau guanazole/NG (D).

2.2.2. Sulfamide/Nitroglycérine

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin d'identifier la présence de nitroglycérine dans le produit sulfamide/nitroglycérine préparé par évaporation lente. Le produit ainsi formé présente une bande caractéristique de la nitroglycérine vers 1637 cm^{-1} , elle correspond à l'élongation asymétrique de la liaison N-O [16]. Cette bande apparaît à 1633 cm^{-1} sur le spectre de la nitroglycérine pure. Certaines bandes du sulfamide sont identifiables dans le mélange comme la bande correspondant à la déformation de la liaison N-H vers 1556 cm^{-1} , qui est observée à 1554 cm^{-1} pour le sulfamide pur. La spectroscopie infrarouge permet donc d'affirmer que la nitroglycérine et le sulfamide sont présents dans le produit solide préparé par évaporation lente du solvant. (Figure 20)

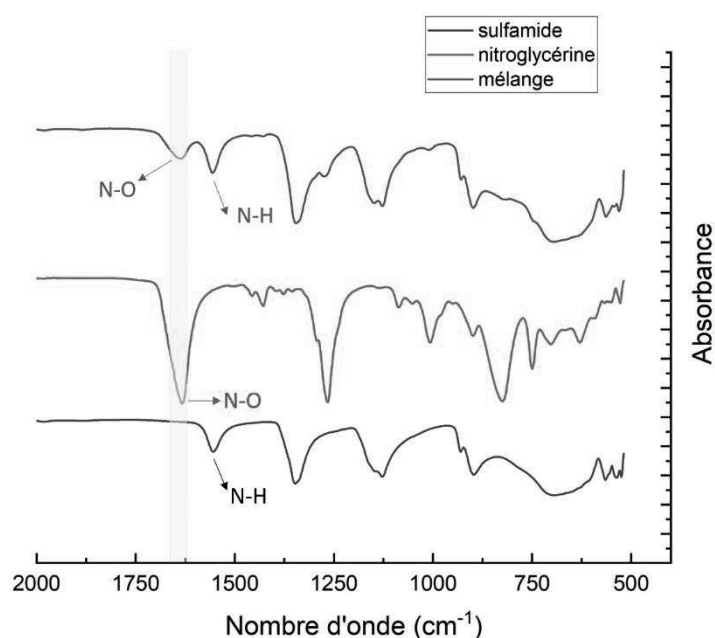


Figure 20 : Spectres IR du sulfamide (noir), de la nitroglycérine (rouge) et du produit formé (bleu) représentés sur l'intervalle du nombre d'onde s'étendant de 500 à 2000 cm^{-1} .

Une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur le matériau sulfamide/nitroglycérine afin de confirmer la présence des deux composés et d'étudier leur arrangement dans le matériau (Figure 21). Le code couleur utilisé est le même que précédemment : la nitroglycérine est représentée en vert et le sulfamide en bleu. Dans l'échantillon observé, les domaines contenant de la nitroglycérine et du guanazole purs sont séparés par une zone dans laquelle se trouvent les deux composés (zone de couleur bleu ciel). Cette morphologie pourrait s'expliquer par la dissolution du sulfamide dans la nitroglycérine, la solution saturée ainsi formée constituant la frontière entre les

deux composés. Cette morphologie particulière peut être une cause d'instabilité du matériau. D'une part, le sulfamide peut changer d'état en fonction de la température, en se dissolvant dans la nitroglycérine, ou à l'inverse en cristallisant. D'autre part, la variation de la concentration de nitroglycérine en sulfamide modifie probablement l'évaporation de cette dernière.

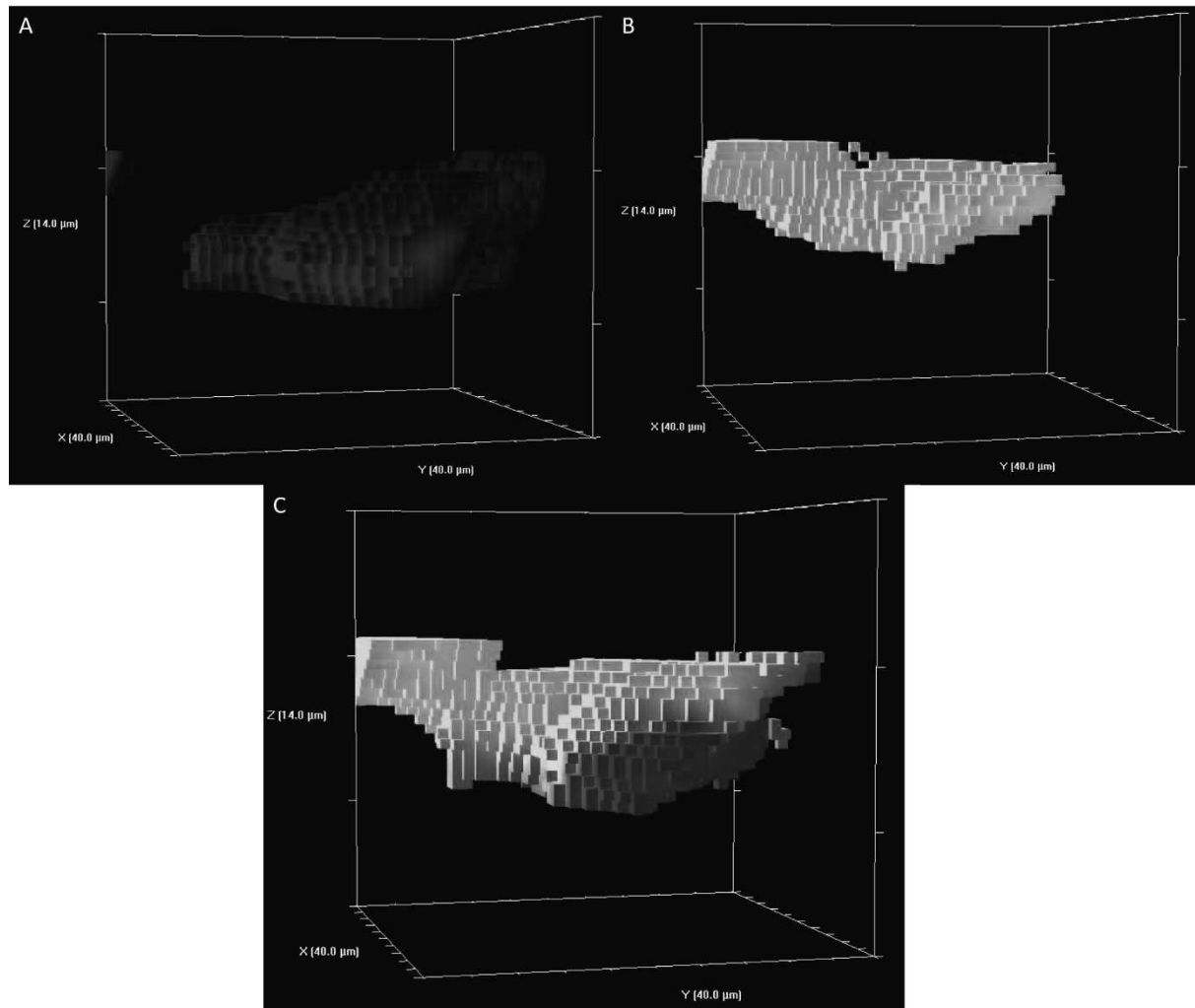


Figure 21 : Spectres Raman 3D du sulfamide (bleu, A), de la nitroglycérine (vert, B) et du matériau sulfamide/nitroglycérine (C).

Les expériences de diffraction des rayons X réalisées sur le matériau sulfamide/nitroglycérine et sur le sulfamide seul, ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes intéressants (Figure 22). Premièrement, le diffractogramme du matériau binaire comporte une bosse amorphe ($15^\circ < 2\theta < 20^\circ$) qui peut être attribuée à la présence de nitroglycérine sous forme liquide dans le matériau. Les principaux pics de diffraction du sulfamide, observés à 21° ; $22,5^\circ$; 27° ; apparaissent sur le diffractogramme du matériau binaire, ce qui montre que ce dernier contient du sulfamide cristallisé. La diminution de l'intensité de ces pics et la modification de leurs tailles relatives montre que la texture du matériau sulfamide/nitroglycérine est à la fois plus désorganisée et différente de celle du sulfamide pur.

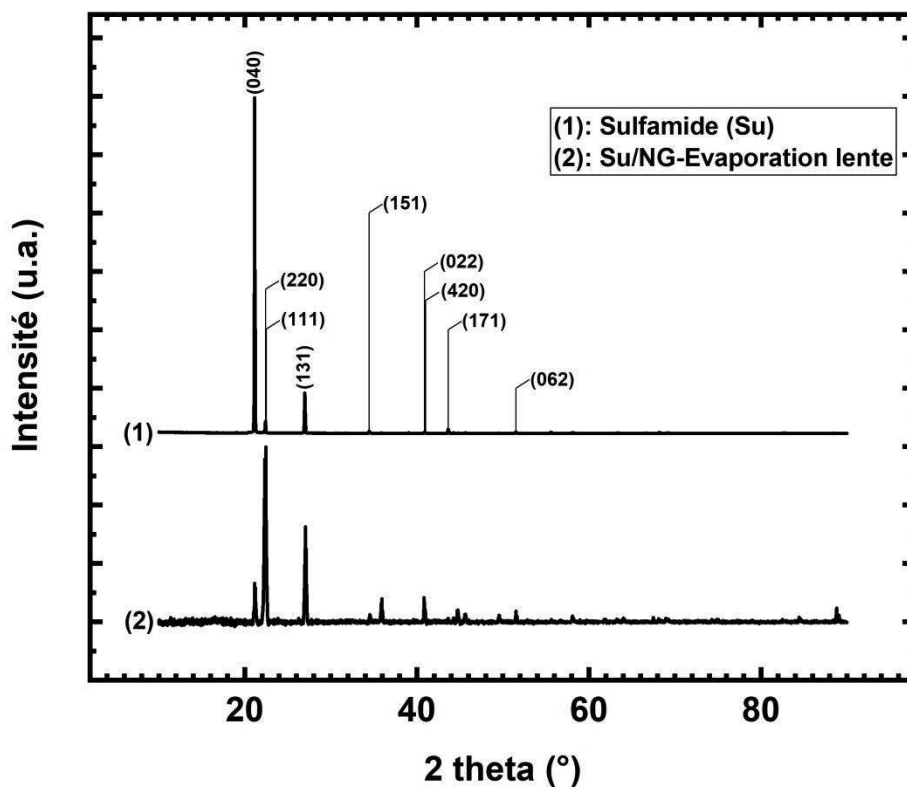


Figure 22 : Diffractogrammes de rayons X du matériau de base sulfamide (rouge) et du produit sulfamide/nitroglycérine (noir).

Une analyse thermogravimétrique a ensuite été réalisée sur le matériau sulfamide/nitroglycérine produit par évaporation lente sur une plage de température s'étendant de la température ambiante jusqu'à 400°C (Figure 23A). Les valeurs de température et d'enthalpie de fusion du sulfamide, qui sont respectivement égales à 93°C et 97 J/g, sont comparables à celles rapportées dans la littérature [3]. Le sulfamide liquide est stable jusqu'à 150°C. Sa décomposition, qui débute à cette température s'achève à 350°C.

L'analyse thermogravimétrique du matériau sulfamide/nitroglycérine (Figure 23B) se caractérise par une première perte de masse observée aux alentours de 100°C, qui correspond à l'évaporation de la nitroglycérine présente dans la matrice. La seconde perte de masse débutant à 150°C et s'achevant à 350°C, correspond à la décomposition de la matrice hôte de sulfamide. Cette décomposition est semblable à celle du sulfamide seul. L'analyse thermogravimétrique permet par conséquent de déterminer les teneurs massiques de nitroglycérine (19%) et de sulfamide (81%). L'enthalpie de fusion du matériau sulfamide/nitroglycérine est égale à 71,5 J/g. Cette valeur est moins élevée que celle qui devrait être produite par la fusion du sulfamide contenu dans le matériau, c'est-à-dire 78,6 J/g, correspondant à 81% de 97 J/g. Cet abaissement de 10% de l'enthalpie de fusion du

sulfamide, confirme l'existence d'une interaction spécifique avec la nitroglycérine. Il est à noter que la fusion de la matrice hôte se produit dans le domaine de température où la nitroglycérine commence à s'évaporer. L'addition de ces deux phénomènes endothermiques simultanés et la diminution concomitante de la teneur en nitroglycérine dans le matériau, contribuent à augmenter la valeur absolue de l'enthalpie associée à l'endotherme de fusion du sulfamide, ce qui rend d'autant plus significative la diminution d'enthalpie observée.

Deux hypothèses permettent d'expliquer l'abaissement de l'enthalpie de fusion du sulfamide :

- La dissolution d'une partie du solide dans la nitroglycérine : seule la fraction de sulfamide non dissoute peut fondre et contribuer à l'endotherme de fusion. Dans ce cas, la proportion de sulfamide dissous dans le matériau est supérieure à 10%.
- La formation de cristallites de sulfamide de très petite taille par l'effet de l'augmentation de la concentration de ce composé dans la solution, induite par l'évaporation de nitroglycérine. En outre, la viscosité élevée de la nitroglycérine (36 cP, [4]) favorise la production de petites particules, en limitant les échanges de matière impliqués dans les phénomènes de croissance cristalline.

L'observation au microscope électronique à balayage du sulfamide pur montre qu'il est composé de particules de forme oblongue, de dimensions submillimétriques, dont la surface, localement lisse, est parsemée de grandes cavités ayant une forme et une distribution aléatoire (figure 23C). Les particules du matériau sulfamide/nitroglycérine ont une forme très anguleuse et des dimensions d'un ordre de grandeur plus petites que les particules de sulfamide. Leur surface est très irrégulière et recouverte par endroits de craquelures, au niveau desquelles des particules de très petite taille sont décelées (figure 23D). L'observation de ces particules à un plus fort grandissement n'est pas possible. En effet, l'échauffement induit localement par le faisceau d'électrons provoque la dégradation du matériau par le double effet de la fusion du sulfamide et de l'évaporation de la nitroglycérine. L'hypothèse de la fusion de particules de sulfamide de très petites tailles pourrait expliquer l'abaissement de l'enthalpie de fusion du sulfamide dans le matériau binaire.

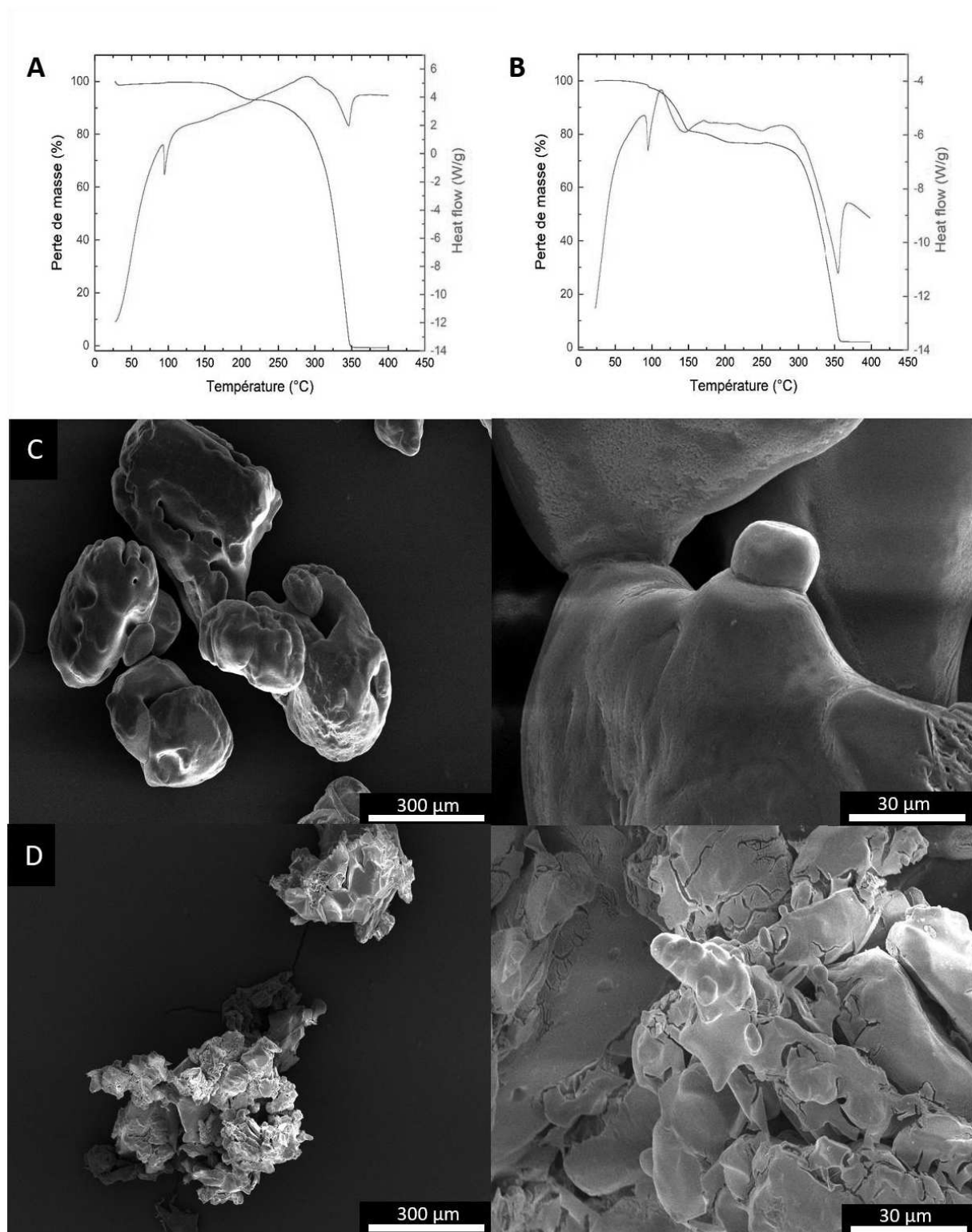


Figure 23 : Courbes d'ATG du sulfamide commercial (A) et du matériau sulfamide/NG (B). Images MEB du sulfamide commercial (C) et du matériau sulfamide/NG (D) à différents grossissements.

2.2.3. Mélamine/Nitroglycérine

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée pour mettre en évidence la présence de nitroglycérine dans le produit mélamine/nitroglycérine préparé par évaporation lente. Le produit ainsi formé présente des bandes caractéristiques de la nitroglycérine comme la bande d'élongation de la liaison N-O vers 1270 cm^{-1} [16]. Cette dernière apparaît à 1267 cm^{-1} sur le spectre de la nitroglycérine pure. Des bandes caractéristiques de la mélamine sont identifiables sur le spectre du produit mélamine/nitroglycérine, comme l'élongation de la liaison N-H vers 1525 cm^{-1} . Cette dernière apparaît à 1526 cm^{-1} sur le spectre de la mélamine pure. Ainsi la spectroscopie infrarouge permet d'affirmer que le produit formé par évaporation lente contient bien de la nitroglycérine et de la mélamine. (Figure 24)

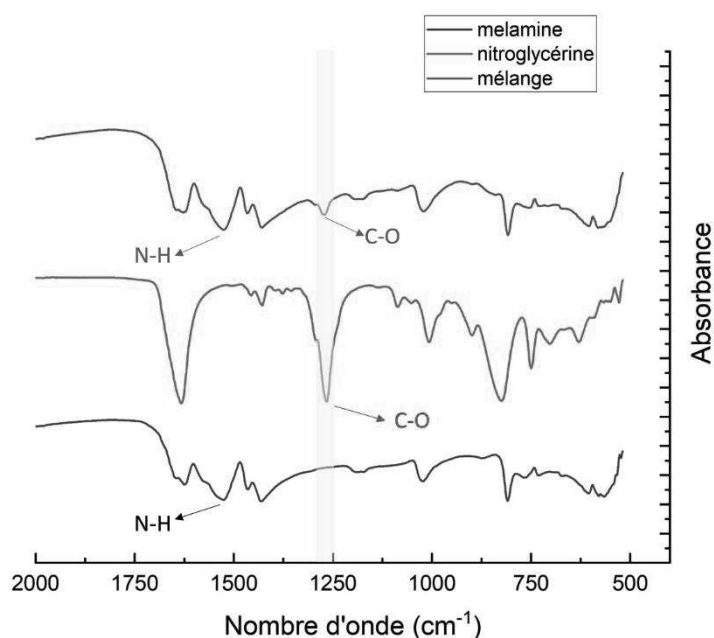


Figure 24 : Spectres IR de la mélamine (noir), de la nitroglycérine (rouge) et du produit formé (bleu) représentés sur l'intervalle s'étendant de 500 à 2000 cm^{-1} .

L'analyse comparative des figures 25A et 25B montre que la nitroglycérine est répartie dans tout le volume de la mélamine. Toutefois, la composition du matériau n'est pas homogène à l'échelle à laquelle l'observation a été réalisée : certaines zones sont plus riches en mélamine, d'autres en nitroglycérine (Figure 25C). Des inclusions de nitroglycérine de taille submicrométrique sont présentes dans les zones représentées en jaune et en orange, en nombre plus important dans les premières que dans les secondes. Les zones de couleur verte, correspondent à des poches de

nitroglycérine de dimensions micrométriques. Les variations locales de la concentration en nitroglycérine du matériau, montrent le caractère discret de sa répartition dans la matrice de mélamine.

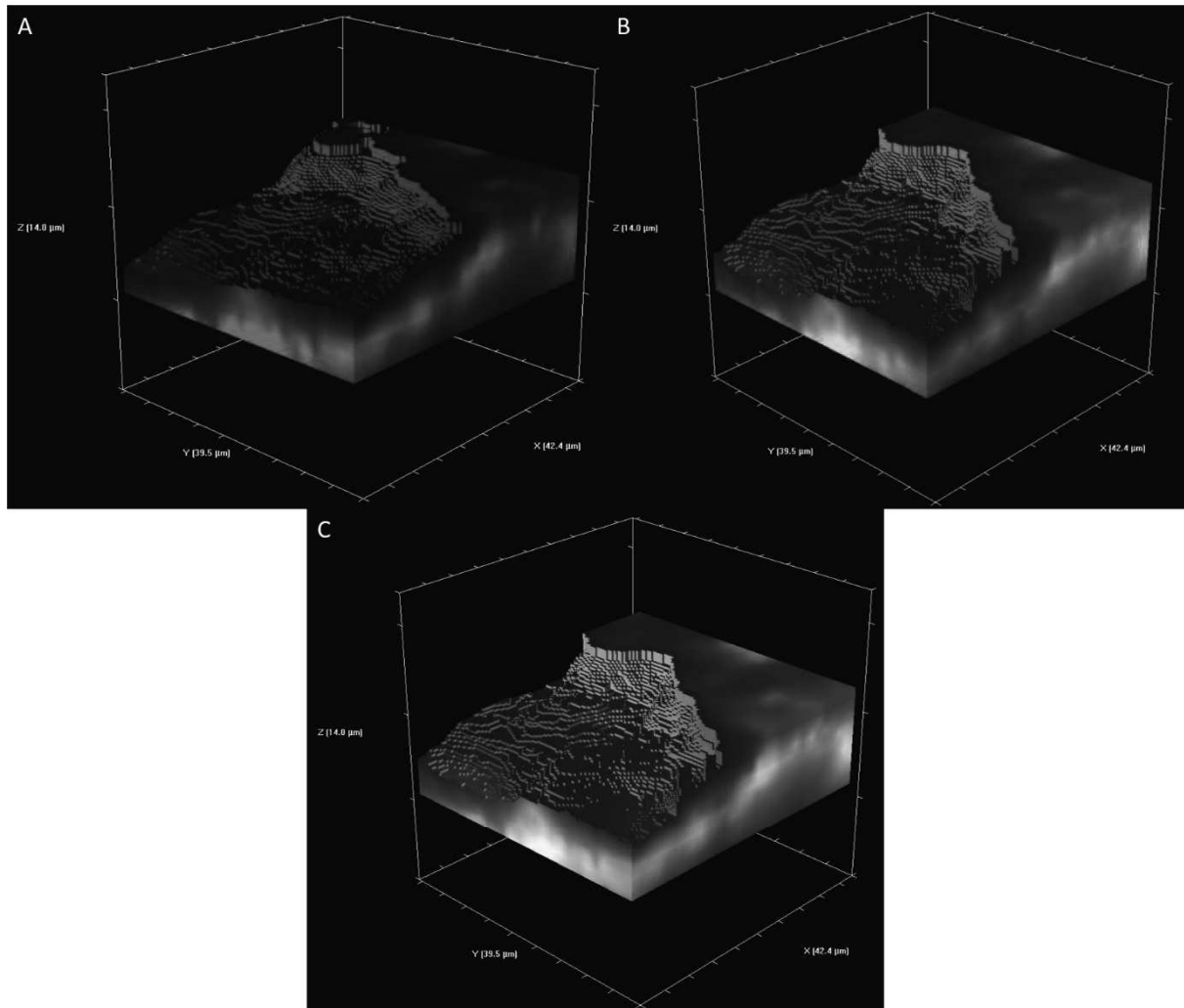


Figure 25 : Spectres Raman 3D de la mélamine (rouge, A), de la nitroglycérine (vert, B) et du matériau mélamine/nitroglycérine (C).

L'analyse comparative des diffractogrammes de rayons X de la mélamine et du matériau mélamine/nitroglycérine, montre que ce dernier contient de la mélamine sous forme cristallisée et de la nitroglycérine amorphe (Figure 26). L'absence de pics de diffraction différents de ceux de la mélamine, indique que le matériau n'est ni un cocrystal, ni un solvate, mais un composé d'inclusion.

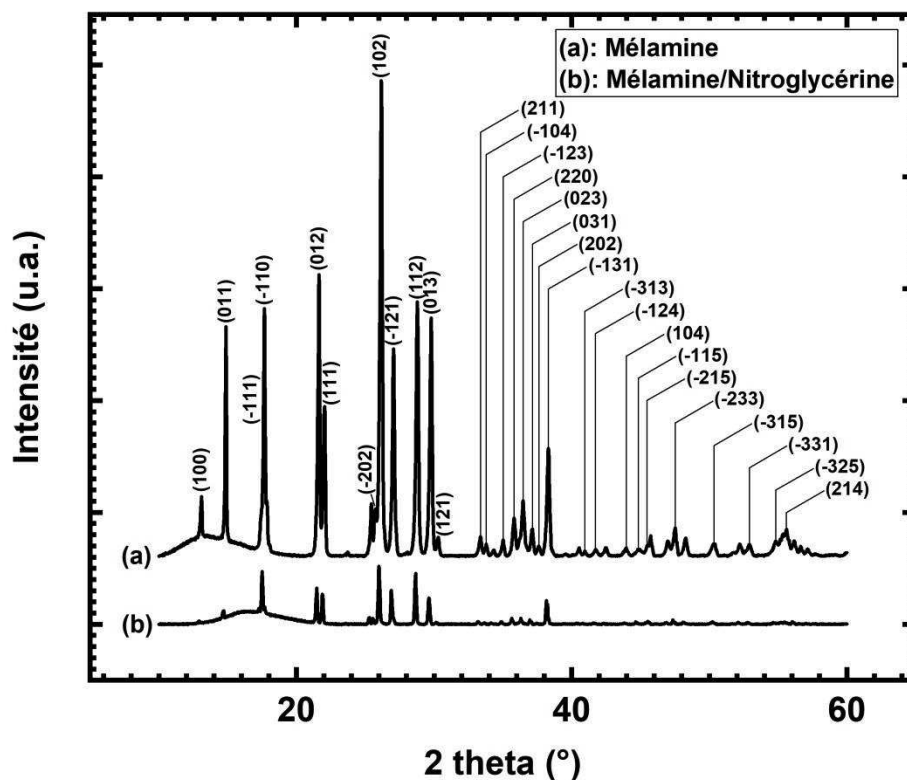


Figure 26 : Diffractogrammes de rayons X du matériau de base mélamine (rouge) et du matériau mélamine/nitroglycérine (noir).

L'analyse thermogravimétrique de la mélamine a été réalisée sur une plage de température s'étendant de 20 à 500°C. La perte de masse qui se produit entre 220°C et 330°C, affecte la totalité de l'échantillon et s'effectue en une seule étape (Figure 27A, courbe noire), qui s'achève avant la température de fusion de la mélamine (345°C) rapportée dans la littérature [Handbook]. Elle est donc attribuée à la sublimation de la mélamine. La sublimation de la mélamine dans des conditions expérimentales similaires a été observée par Costa et Camino. Selon ces auteurs, la décomposition de la mélamine en structures de type melam, melem et melon, par des mécanismes de condensation impliquant l'élimination de molécules d'ammoniac, ne se produit qu'en enceinte close [5]. L'hypothèse de la sublimation a été vérifiée expérimentalement, en arrêtant l'expérience d'ATG à 310°C. Le matériau résiduel est un solide pulvérulent de couleur blanche, qui a conservé l'apparence macroscopique de la mélamine, ce qui confirme l'absence de fusion. D'autre part, le spectre infrarouge de ce matériau est superposable à celui de la mélamine originelle, ce qui démontre que le phénomène observé correspond à une sublimation. L'enthalpie associée (485 J/g) a été calculée par intégration de l'endotherme observé sur la courbe d'ATD dans la même plage de température

(Figure 27A, courbe rouge). Cette valeur est nettement plus petite que celle de 29 kcal/mol (962 J/g) qui a été déterminée par Hirt *et al* [6]. Cet écart s'explique par les conditions expérimentales assez différentes dans lesquelles ont été réalisées ces mesures. La courbe d'ATG du matériau mélamine/nitroglycérine comporte deux pertes de masse. La première, qui est observée entre 100°C et 160°C, correspond à l'évaporation de la nitroglycérine. La seconde, qui se produit entre 210°C et 300°C, est attribuée à la sublimation de la mélamine. Comme ces deux pertes de masse se produisent dans des domaines de température distincts, elles peuvent être utilisées pour déterminer les proportions de chaque espèce dans le matériau. L'échantillon étudié contient ainsi respectivement 43% et 57% en masse de nitroglycérine et de mélamine. Le décalage vers de plus basses températures du domaine thermique dans lequel se produit l'évaporation de la mélamine, montre que la nitroglycérine modifie sa matrice hôte. Cet effet est attribué à la formation d'une porosité dans la mélamine, qui se forme suite à l'évaporation de la nitroglycérine. D'autre part, l'enthalpie de sublimation de la mélamine contenue dans le matériau binaire (268 J/g) rapportée à sa teneur, est du même ordre que celle de la mélamine d'origine, c'est-à-dire 276 J/g, correspondant à 57% de 485 J/g. Ce résultat montre que la porosité formée n'est pas de dimension nanométrique.

L'observation au microscope électronique à balayage de la mélamine pure montre qu'elle est composée de particules ovoïdales de dimensions micrométriques (longueur = 2-20 μm) présentant une surface lisse et avec très peu de défauts (Figure 27C). Les particules du matériau mélamine/nitroglycérine ont des formes anguleuses de dimensions submillimétriques. Leur surface est très irrégulière et présente de nombreuses cavités qui sont formées par l'évaporation de la nitroglycérine présente dans le matériau. La nitroglycérine présente dans les grandes cavités à la surface des particules s'évapore probablement au cours du traitement de métallisation sous vide de l'échantillon préalable à l'observation au MEB. La présence de nitroglycérine dans la matrice de mélamine a été décelée lors de l'observation de l'échantillon à de plus forts grossissements, par la dégradation de la zone exposée au faisceau d'électrons.

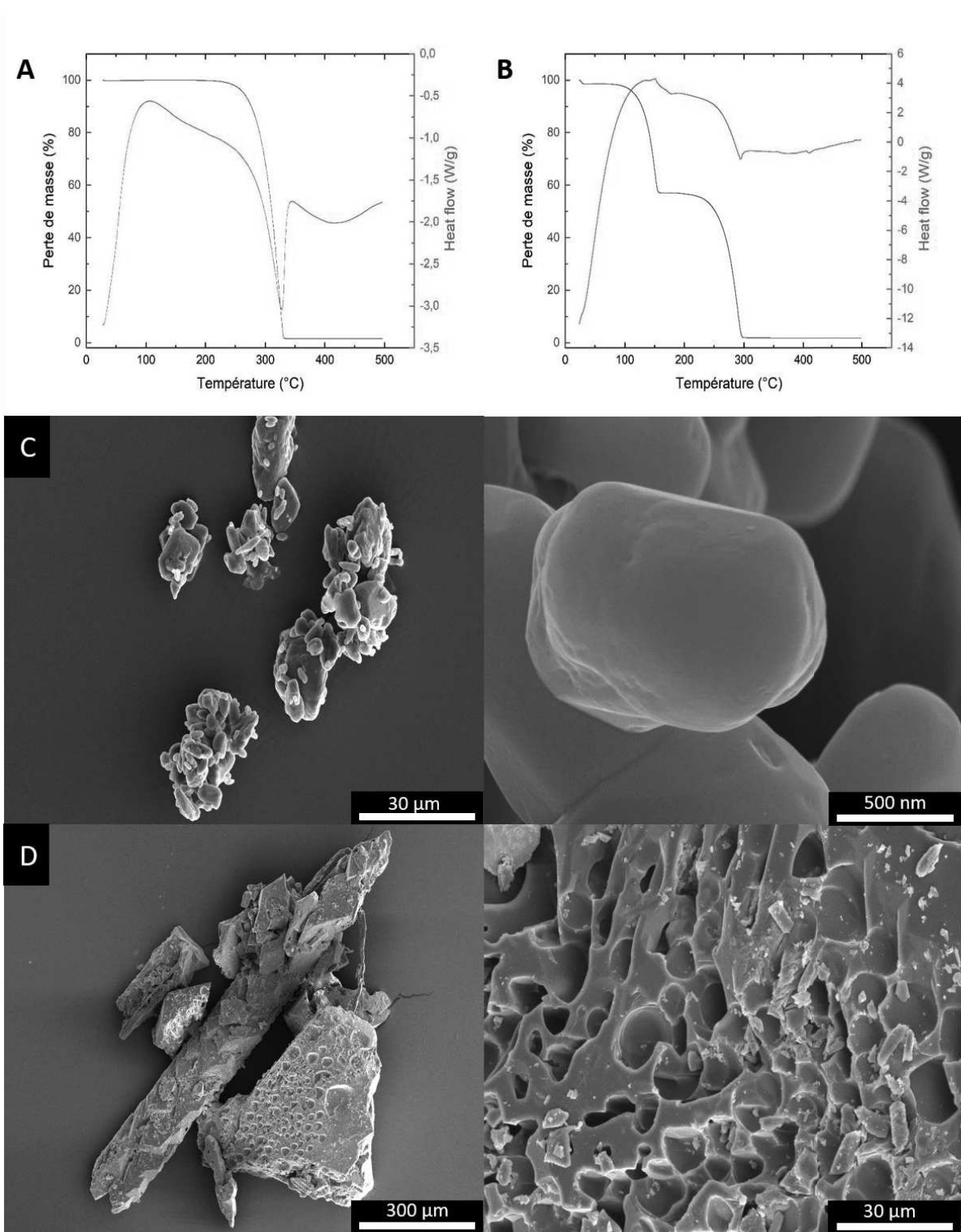


Figure 27 : Courbes d'ATG de la mélamine commerciale (A) et du produit mélamine/NG (B). Images MEB de la mélamine commerciale (C) et du produit mélamine/NG (D).

2.3. Etude de la stabilité des composés d'inclusion micrométriques

La stabilité des composés d'inclusion préparés par le procédé d'évaporation lente a été étudiée expérimentalement par analyse thermogravimétrique. Elle a été mesurée en calculant l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine et en déterminant la durée nécessaire pour séparer totalement l'explosif de la matrice hôte, en fonction de la température. Pour cela, les modèles cinétiques décrits par Shirovani *et al.* pour étudier la décomposition des solvates, ont été utilisés [7].

2.3.1. Description de la méthode utilisée

Le principe de la méthode mise en œuvre est d'étudier par ATG l'évaporation de la nitroglycérine contenue dans chaque composé d'inclusion, en conditions isothermes, à différentes températures. La perte de masse mesurée est rapportée à la quantité de nitroglycérine contenue dans le matériau, pour définir la fraction massique α . La fonction $G(\alpha)$, qui définit un modèle donné (Tableau 2), est représentée graphiquement en fonction du temps, exprimé en secondes.

Tableau 2 : Tableau regroupant les différents modèles cinétiques étudiés [7]

Symbole	$G(\alpha)$	Mécanisme de désorption
R_1	α	Mécanisme d'ordre zéro, désorption multicouche
R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	Réaction à l'interface, symétrie cylindrique
R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	Réaction à l'interface, symétrie sphérique
F_1	$-\ln(1-\alpha)$	Nucléation aléatoire, une nucléation par particule
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Nucléation aléatoire, deux dimensions
A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Nucléation aléatoire, trois dimensions
D_1	α^2	Diffusion en une dimension
D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Diffusion en deux dimensions
D_3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Diffusion en trois dimensions (équation de Jander)
D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	Diffusion en trois dimensions (équation de Grinstring-Brounshtein)

Le modèle le plus adapté au type de désorption correspond à celui qui donne une courbe qui s'approche le plus d'un phénomène linéaire en fonction du temps ($G(\alpha) = kt$). Le coefficient directeur de cette droite est utilisé pour calculer l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine, à partir de la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Avec :

T : la température exprimée en Kelvin,

R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

E : l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine (J).

D'un point de vue pratique, la valeur de $\log(k)$ est représentée graphiquement en fonction ($10^3/T$). Le facteur 10^{-3} provient de l'expression de l'énergie en kilojoules. L'énergie d'activation exprimée en kJ/mol est calculée à partir de la pente (p) de la droite ainsi obtenue :

$$E = -pR \times \ln(10)$$

Le temps nécessaire à la désorption complète de la nitroglycérine est mesuré expérimentalement sur les isothermes obtenues par ATG (Figure 28).

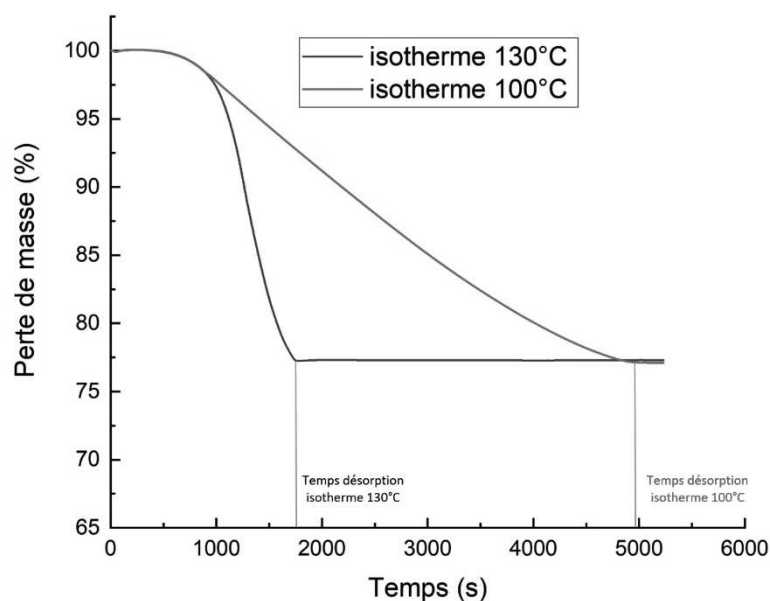


Figure 28 : Temps de désorption de la nitroglycérine mesurés en conditions isothermes à 100 et 130°C (matériau guanazole/nitroglycérine)

Le temps de désorption est représenté en fonction de la température ; la courbe obtenue est de type exponentiel. L'équation de la courbe de régression est utilisée pour déterminer le temps de désorption de la nitroglycérine à température ambiante. Les valeurs obtenues caractérisent la stabilité du composé d'inclusion. Elles permettent non seulement de comparer les stabilités des différents matériaux, mais aussi d'estimer l'affinité de la nitroglycérine pour une matrice hôte donnée, en comparant sa stabilité à celle du composé d'inclusion.

A titre d'exemple, l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine d'une poudre propulsive nitroglycérine/nitrocellulose est de 19,57 kcal/mol [8].

2.3.2. Guanazole/Nitroglycérine

Le matériau guanazole/nitroglycérine produit par évaporation lente a été caractérisé par des expériences conduites en mode isotherme de 80°C à 130°C par incréments de 10°C. L'ensemble des modèles a été tracé pour chaque isotherme afin d'obtenir les différentes valeurs de k. Les modèles pour l'isotherme à 130°C sont représentés sur la figure 29A. Le modèle retenu pour ce produit est de type R2, ce qui correspond à une réaction à l'interface. La courbe de log(k) en fonction de la valeur de l'inverse de la température nécessaire pour le calcul de l'énergie de désorption de la nitroglycérine a été représentée sur la figure 29B.

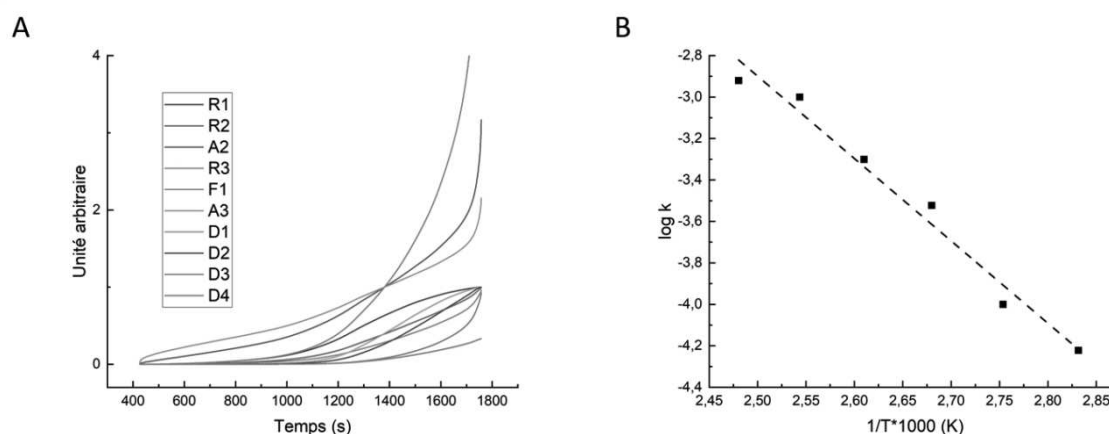


Figure 29 : Faisceau des courbes modèles pour le matériau guanazole/nitroglycérine pour une isotherme à 130°C (A), évolution de log(k) en fonction de 1/T*1000 (B)

L'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine dans la matrice de guanazole (18,2 kcal/mol) est inférieure à celle obtenue pour la nitroglycérine seule (23,4 kcal/mol). Autrement dit, la nitroglycérine a moins d'affinité pour la matrice de guanazole que pour elle-même.

Le temps nécessaire à la désorption totale de la nitroglycérine de ce matériau est estimé à 2,4 jours à une température de 20°C. A titre de comparaison, la durée nécessaire pour provoquer l'évaporation complète de la nitroglycérine, calculée par la même méthode, serait de 54 jours. La nitroglycérine a donc une meilleure affinité pour elle-même que pour le guanazole. Les caractérisations de ce matériau doivent donc être réalisées immédiatement après l'avoir préparé afin d'éviter qu'il ne s'appauvrisse significativement en nitroglycérine.

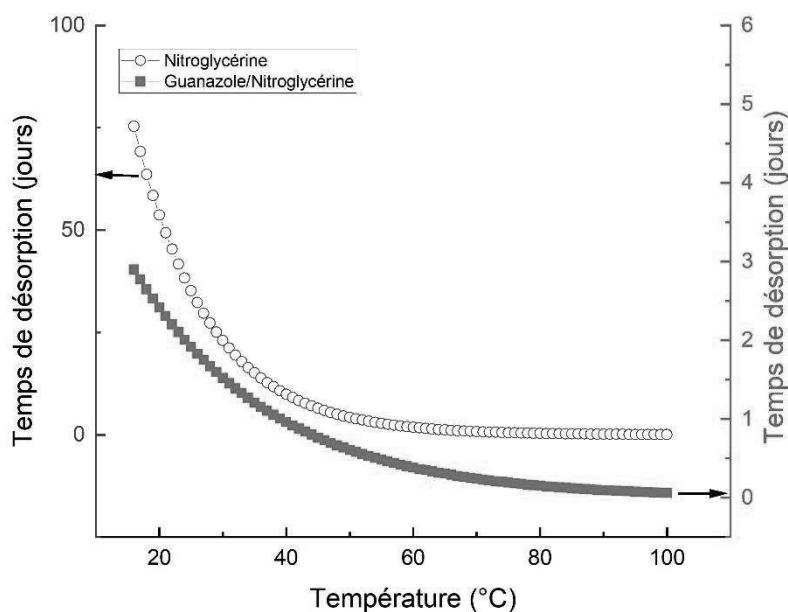


Figure 30 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du produit guanazole/nitroglycérine (rouge) préparé par évaporation lente

2.3.3. Sulfamide/Nitroglycérine

Le mélange sulfamide/nitroglycérine produit par évaporation lente a été caractérisé par des expériences conduites en mode isotherme de 60°C à 130°C par incréments de 10°C. Le matériau sulfamide/nitroglycérine a la particularité de subir deux changements d'état dans le même domaine de température : l'évaporation de la nitroglycérine et la fusion du sulfamide (93°C). Le tracé des modèles a donc été réalisé pour le matériau solide (60 – 90°C) et pour le matériau fondu (100 – 130°C) afin d'identifier le(s) meilleur(s) modèles cinétiques. Les modèles à deux températures représentatives des deux états de l'échantillon (80°C et 130°C) sont présentés sur la figure 31A. Le modèle retenu dans les deux cas est de type R1, ce qui correspond à un mécanisme d'ordre zéro (désorption multicouche). Les deux courbes représentant l'évolution de $\log(k)$ en fonction de $1/T \times 1000$ sont représentées sur la figure 31B et C.

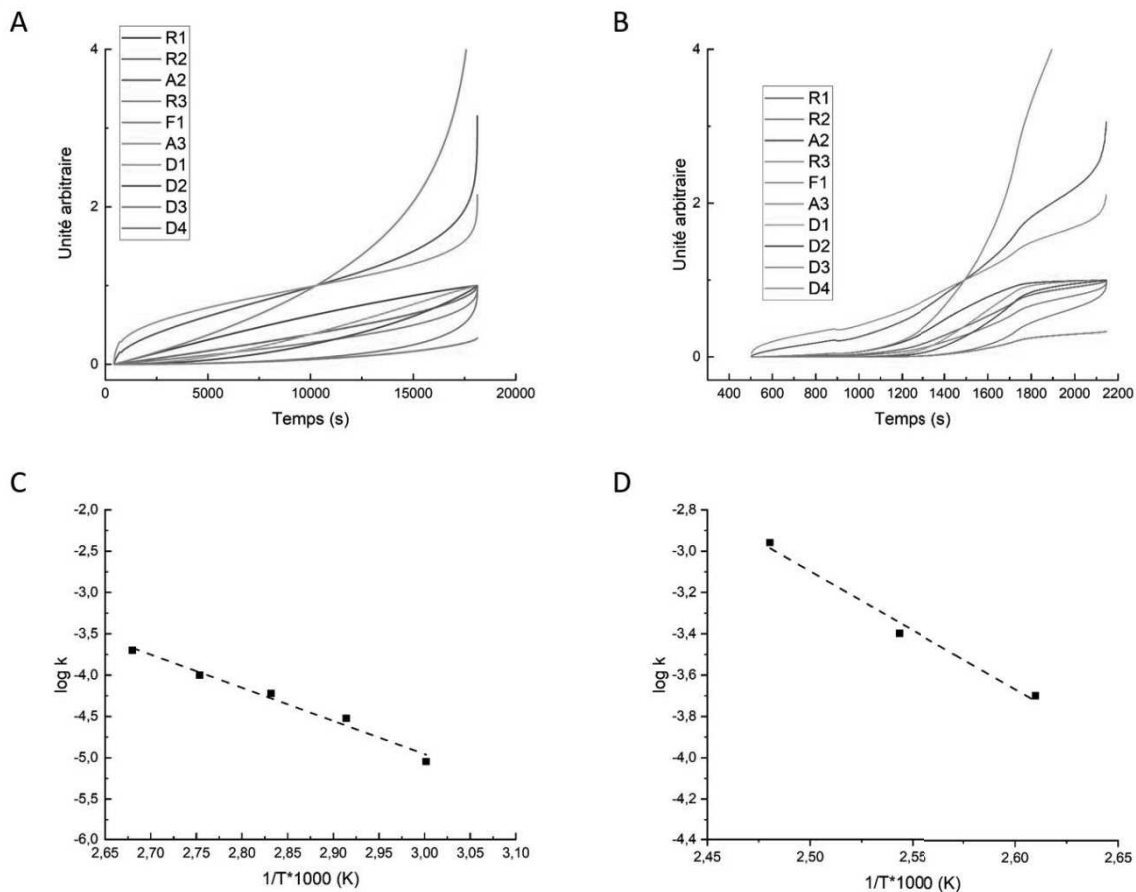


Figure 31 : Faisceau des courbes modèles pour le produit sulfamide/nitroglycérine pour une isotherme à 80°C (A) et 130°C (B), évolution de $\log(k)$ en fonction de $1/T \cdot 1000$ avant le point de fusion du sulfamide (C) et après le point de fusion du sulfamide (D).

Les valeurs de l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine avant et après la fusion du sulfamide sont respectivement de 18,37 kcal/mol, et de 26,12 kcal/mol. L'énergie d'activation est plus importante dans le cas du mélange monophasique liquide, dans lequel la nitroglycérine est plus difficile à évaporer que du matériau sulfamide/nitroglycérine solide. Cette valeur est supérieure à celle de l'énergie d'activation d'évaporation de la nitroglycérine pure (23,4 kcal/mol). L'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine incluse dans le sulfamide solide est très proche de celle qui est calculée pour le matériau guanazole/nitroglycérine.

Les temps de désorption de la nitroglycérine mesurés expérimentalement entre 60 et 130°C ont servi à construire les courbes par extrapolation sur les domaines de température se situant avant ($T \leq 90^\circ\text{C}$) et après ($T \geq 100^\circ\text{C}$) la température de fusion du sulfamide ($T = 93^\circ\text{C}$).

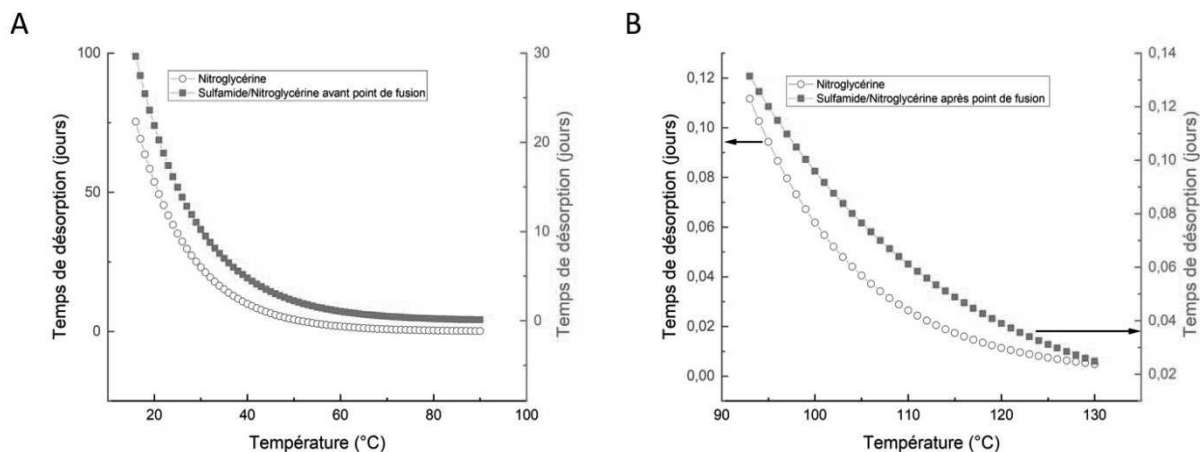


Figure 32 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau sulfamide/nitroglycérine préparé par évaporation lente avant point de fusion du sulfamide (A) et après (B).

2.3.4. Mélatrine/Nitroglycérine

Le mélange mélatrine/nitroglycérine produit par évaporation lente a été caractérisé par des expériences conduites en mode isotherme de 70°C à 100°C par incréments de 10°C. L'ensemble des modèles cinétiques a ensuite été tracé pour chaque température, afin d'identifier le modèle le plus adapté pour calculer l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine. Le modèle qui correspond à la désorption dans ce produit est le modèle R1 défini comme un mécanisme d'ordre zéro qui équivaut à une désorption multicouche.

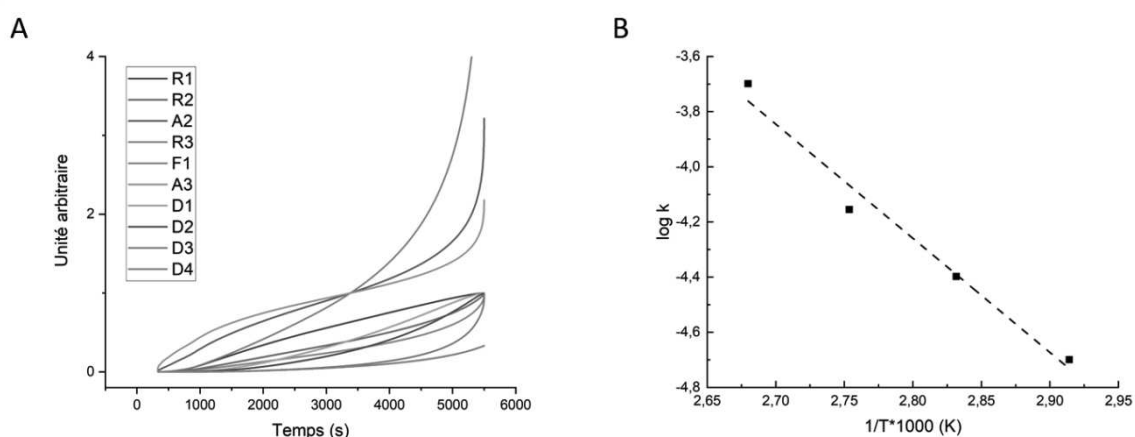


Figure 33 : Faisceau des courbes modèles pour le matériau mélatrine/nitroglycérine pour une isotherme à 100°C (A), évolution $\log(k)$ en fonction de $1/T \cdot 1000$ (B)

La valeur d'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par évaporation lente est de 19,7 kcal/mol. Elle est inférieure à l'énergie d'activation de l'évaporation de la nitroglycérine pure (23,4 kcal/mol), ce qui montre que la nitroglycérine a plus d'affinité pour elle-même que pour la mélamine.

Le temps de désorption de la nitroglycérine du matériau mélamine/nitroglycérine est estimé à 34 jours à une température de 20°C. Ce matériau est donc le plus stable des trois composés d'inclusion étudiés.

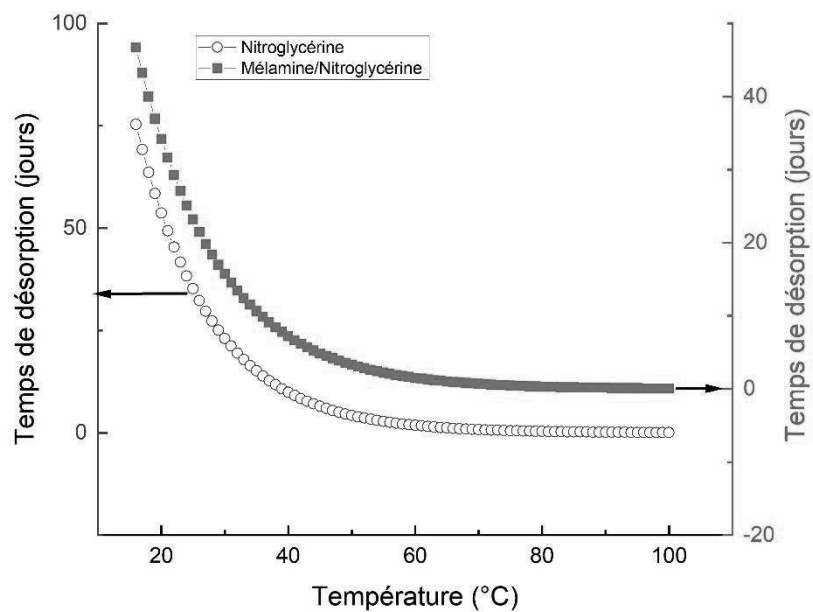


Figure 34 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par évaporation lente (rouge).

2.3.5. Conclusions

Les trois matériaux préparés par évaporation lente contiennent tous de la nitroglycérine. L'étude de leur stabilité montre que le comportement de la nitroglycérine dépend du matériau hôte dans lequel elle est contenue.

Tableau 4 : Caractéristiques des composés d'inclusion à base de nitroglycérine, préparés par évaporation lente.

	Guanazole/NG	Sulfamide/NG	Mélatamine/NG	Nitroglycérine
Teneur massique en nitroglycérine (%)	40	19	43	/
Energie d'activation de la désorption (kcal/mol)	18,2	18,37	19,7	23,4
Temps de désorption à 20°C (jours)	2,4	21,9	34	54

L'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine des matériaux étudiés est inférieure à l'énergie d'activation de l'évaporation de la nitroglycérine pure (Tableau 4). En d'autres termes, l'affinité de la nitroglycérine pour le guanazole, le sulfamide et la mélatamine est moins bonne que pour elle-même. Les matériaux obtenus ont une stabilité limitée dans le temps : ils se dégradent progressivement par un mécanisme de désorption/évaporation de la nitroglycérine, qui est accéléré par l'élévation de la température. Parmi ces matériaux, le plus stable est celui qui est préparé à partir de mélatamine. Les énergies d'activation de la désorption de la nitroglycérine des matériaux à base de guanazole et de sulfamide sont du même ordre, bien que le temps de désorption soit d'un ordre de grandeur plus élevé pour le matériau sulfamide/nitroglycérine, qui contient pourtant moins de nitroglycérine. Pour ces deux matériaux, l'existence d'une interaction dissolvante entre la nitroglycérine et sa matrice hôte, est envisagée. La solubilité dans la nitroglycérine, qui est plus élevée pour le sulfamide que pour le guanazole, pourrait expliquer la différence de comportement de ces matériaux.

3. Les composés d'inclusion sous forme submicrométrique

3.1. La préparation des composés d'inclusion par le procédé SFE

Les trois composés d'inclusion guanazole/nitroglycérine, sulfamide/nitroglycérine et mélamine/nitroglycérine ont été formulés à l'aide du procédé SFE en suivant une approche identique. Dans un premier temps, les réactifs nécessaires pour la formation des composés d'inclusion ont été dissous dans de l'éthanol absolu. Les concentrations utilisées pour ces conditions sont de l'ordre de 0,1 g/L. Chaque composé d'inclusion a été préparé à partir d'une solution contenant une proportion molaire 1 : 1 des deux constituants. La solution ainsi préparée est laissée sous agitation pendant 12h. Cette solution a ensuite été placée dans un des réservoirs du SFE tandis que le deuxième a été rempli d'acétone. L'acétone est utilisée pour préchauffer l'installation et pour la purger. Les deux réservoirs ont été pressurisés à 40 bars sous pression d'azote. Le processus de chauffage de la pompe dure 30 min. La buse a été ensuite préchauffée en pulvérisant de l'acétone, afin d'éviter la dégradation des joints et de stabiliser thermiquement l'expérience dans des conditions proches de celles dans lesquelles elle est mise en oeuvre. Pour les trois expériences de formulation, la température de la buse a été réglée à 100°C. Le corps de la chambre d'atomisation a lui aussi été préchauffé à 100°C à l'aide d'un ruban chauffant placé contre les parois. La température de chauffage du ruban est elle aussi contrôlée par le PID. La préparation des composés d'inclusion débute, lorsque la température des différents éléments est stable. La pression régnant dans la chambre d'atomisation a été contrôlée pendant toute la durée de l'expérience. Le passage du produit dans la chambre d'atomisation entraîne une faible remontée en pression provoquée par l'évaporation du solvant. Ainsi la fin de l'expérience est détectée en contrôlant la pression dans la chambre : lorsque la solution de départ a été entièrement consommée la pression diminue. Cette diminution de pression correspond à la fin de l'expérience. Le dispositif de chauffage a alors été coupé et de l'acétone a été pulvérisée afin d'induire une baisse de température lente de la buse et de la chambre. La pompe a ensuite été arrêtée et le produit recristallisé dans le filtre a pu être ensuite récupéré.

3.2. Les caractéristiques morphologiques des composés d'inclusion formulés par SFE

3.2.1. Guanazole/Nitroglycérine

Le matériau guanazole/nitroglycérine (Figure 35) préparé par le procédé SFE a été analysé par spectroscopie infrarouge afin de confirmer la présence des deux espèces dans le produit.

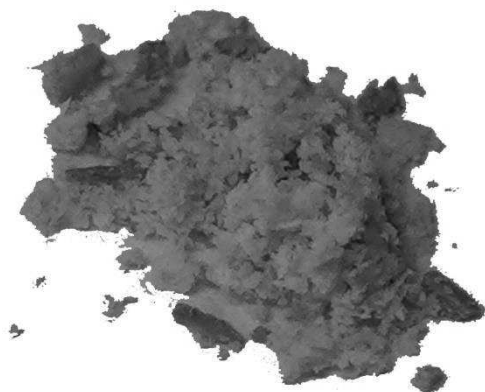


Figure 35 : matériau guanazole/nitroglycérine préparé par le procédé SFE

La bande à 1268 cm^{-1} présente sur le spectre du mélange préparé par le procédé SFE correspond à l'élongation de la liaison N-O de la nitroglycérine (Figure 36C). Cela montre que la nitroglycérine est bien présente dans le produit préparé par le procédé SFE et qu'elle n'a pas été entraînée par le solvant lors de l'évaporation flash. La bande de déformation correspondant à la liaison N-H du guanazole est identifiable sur le spectre du mélange produit par SFE à 1556 cm^{-1} (Figure 36D). La présence de ces deux bandes caractéristiques permet de conclure que le produit préparé par SFE contient bien du guanazole et de la nitroglycérine. Enfin, la comparaison entre le spectre infrarouge réalisé sur le produit formé par évaporation lente et sur celui formé par procédé SFE (Figure 36B) permet d'affirmer que le produit est similaire, car les bandes caractéristiques précédemment mentionnées apparaissent dans les deux spectres sans décalage de leur nombre d'onde.

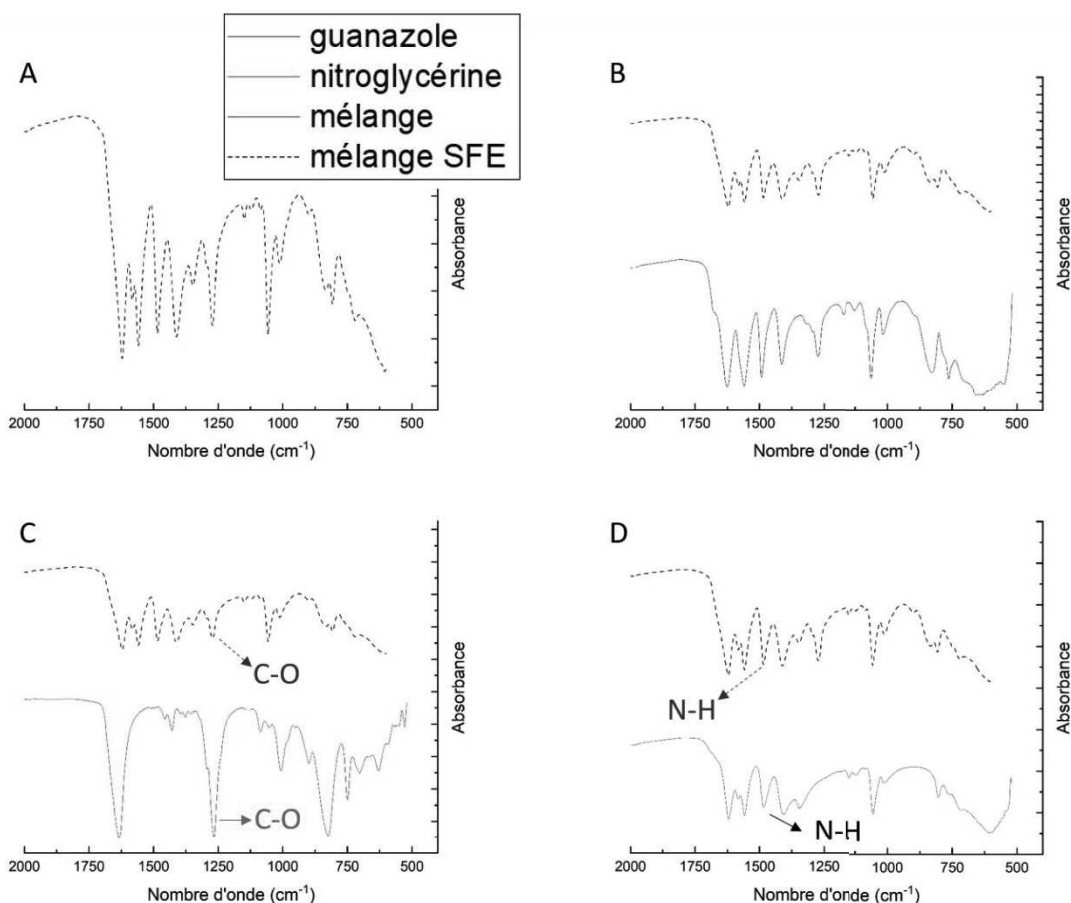


Figure 36 : Spectres IR du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par procédé SFE (A) et évaporation lente (B) et des réactifs nitroglycérine (C) et guanazole (D)

Le matériau guanazole/nitroglycérine a été caractérisé par analyse thermogravimétrique, sur une plage de température s'étendant de la température ambiante à 800°C (Figure 37). L'analyse thermique montre que la décomposition du matériau formulé par le procédé SFE suit les mêmes étapes que celle du matériau produit par évaporation lente. La première perte de masse débute à 100°C et s'étend jusqu'à 165°C, elle correspond à l'évaporation de la nitroglycérine. Les pertes de masses successives qui se produisent ensuite au-dessus de 200°C sont produites par la décomposition du guanazole qui hébergeait la nitroglycérine. L'analyse thermogravimétrique montre que le matériau formulé SFE contient une proportion massique de nitroglycérine plus importante (51%) que celui préparé par évaporation lente (35%). L'enthalpie de fusion du guanazole contenu dans le matériau guanazole/nitroglycérine est de 82 J/g. D'autre part, l'enthalpie de décomposition du guanazole (200 J/g) rapportée à sa teneur (49% de 200 J/g soient 98 J/g) est plus importante que la valeur du matériau préparé par SFE. Ce résultat montre que le guanazole du matériau binaire guanazole/nitroglycérine préparé par SFE est nanostructuré ce qui confirme que la nitroglycérine est piégée sous forme d'inclusions de petites tailles (et qu'elle dissout peu le matériau).

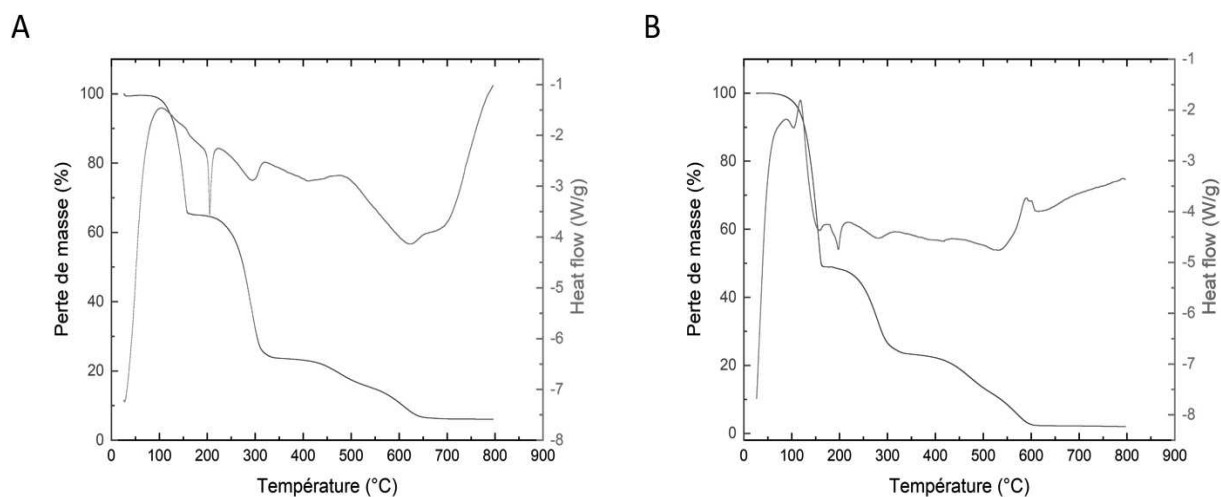


Figure 37 : Analyses thermogravimétriques du matériau guanazole/nitroglycérine produit par évaporation lente (A) et par le procédé SFE (B)

L'observation au microscope électronique à balayage du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par SFE montre une structure beaucoup plus fine que celle du matériau préparé par évaporation lente. Ce matériau est formé par l'agrégation de plaquettes d'épaisseur submicrométrique (Figure 38B) ayant l'apparence d'écailles. L'instabilité de ces particules sous le faisceau d'électron du MEB montre qu'elles contiennent de la nitroglycérine. L'explosif contenu dans ces particules est donc nécessairement sous forme d'inclusions de très petite taille, ce qui corrobore les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique.

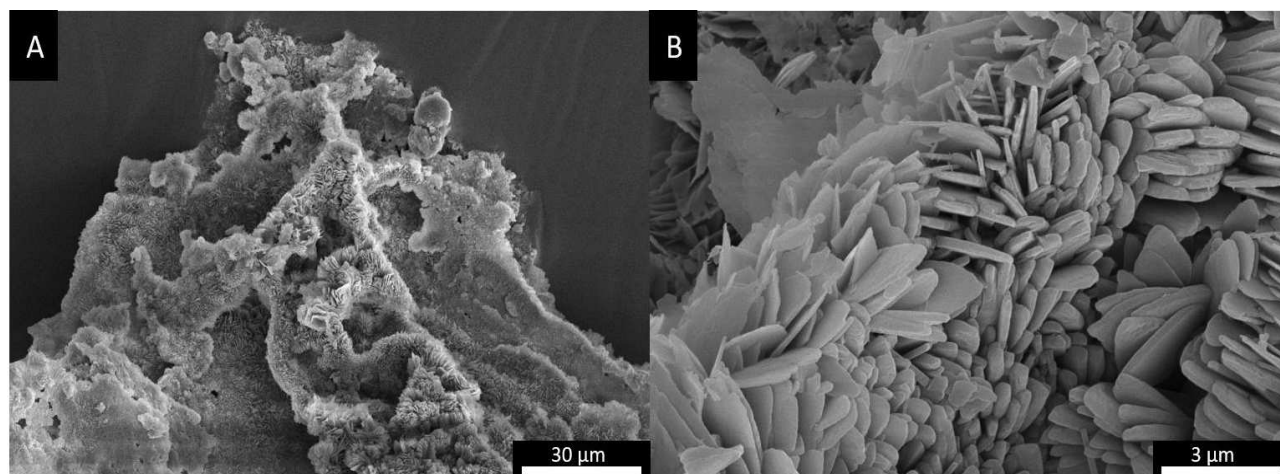


Figure 38 : Observation au MEB de la morphologie du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par le procédé SFE à un grandissement de x1000 (A) et de x10000 (B).

3.2.2. Sulfamide/Nitroglycérine

Pour confirmer la présence des deux espèces dans le matériau sulfamide/nitroglycérine préparé par le procédé SFE, une analyse de spectroscopie infrarouge a été réalisée (Figure 39). Tout d'abord, la bande caractéristique de l'élongation symétrique de la liaison N-O est présente sur le spectre infrarouge du produit formé à 1266 cm^{-1} (1267 cm^{-1} pour la nitroglycérine pure) [16]. Ainsi, le produit préparé par SFE contient bien de la nitroglycérine. Cela prouve que la nitroglycérine ne s'évapore pas (ou très peu) pendant le processus de préparation sous vide. En effet sous une pression de 5 mbar, la nitroglycérine présente une température d'ébullition de 167°C contrairement à l'éthanol qui bout à -12°C dans ces mêmes conditions [9]. Afin de confirmer la présence de sulfamide, la bande de déformation de la liaison N-H à 1555 cm^{-1} a été choisie (1556 cm^{-1} pour le sulfamide seul). Le sulfamide est donc bien présent dans le matériau préparé par SFE. Les intensités des bandes caractéristiques du matériau formulé par SFE et du matériau préparé par évaporation lente diffèrent. La bande caractéristique de la nitroglycérine pure est plus intense dans le matériau formulé par SFE. La bande caractéristique du sulfamide est quant à elle plus intense dans le produit préparé par évaporation lente. Cela permet d'affirmer que la teneur en nitroglycérine est plus importante dans le produit préparé grâce au procédé SFE.

Par ailleurs, une augmentation du nombre d'onde ($\approx 20\text{ cm}^{-1}$) associée à la déformation de la liaison N-H du sulfamide est observée pour le matériau préparé par SFE. En d'autres termes, la liaison N-H du sulfamide dans ce matériau possède un niveau d'énergie plus élevé. A l'inverse, le nombre d'onde associé à l'élongation de la liaison N-O de la nitroglycérine est décalé vers les plus faibles nombres d'ondes ($\approx 50\text{ cm}^{-1}$) ce qui correspond à une baisse d'énergie et donc une stabilité accrue de la nitroglycérine. Ces résultats peuvent s'expliquer par la dissociation du réseau solide du sulfamide par l'interaction dissolvante de la nitroglycérine. L'établissement de liaisons hydrogènes entre la nitroglycérine et le sulfamide dissous stabilise les groupes nitro de la nitroglycérine.

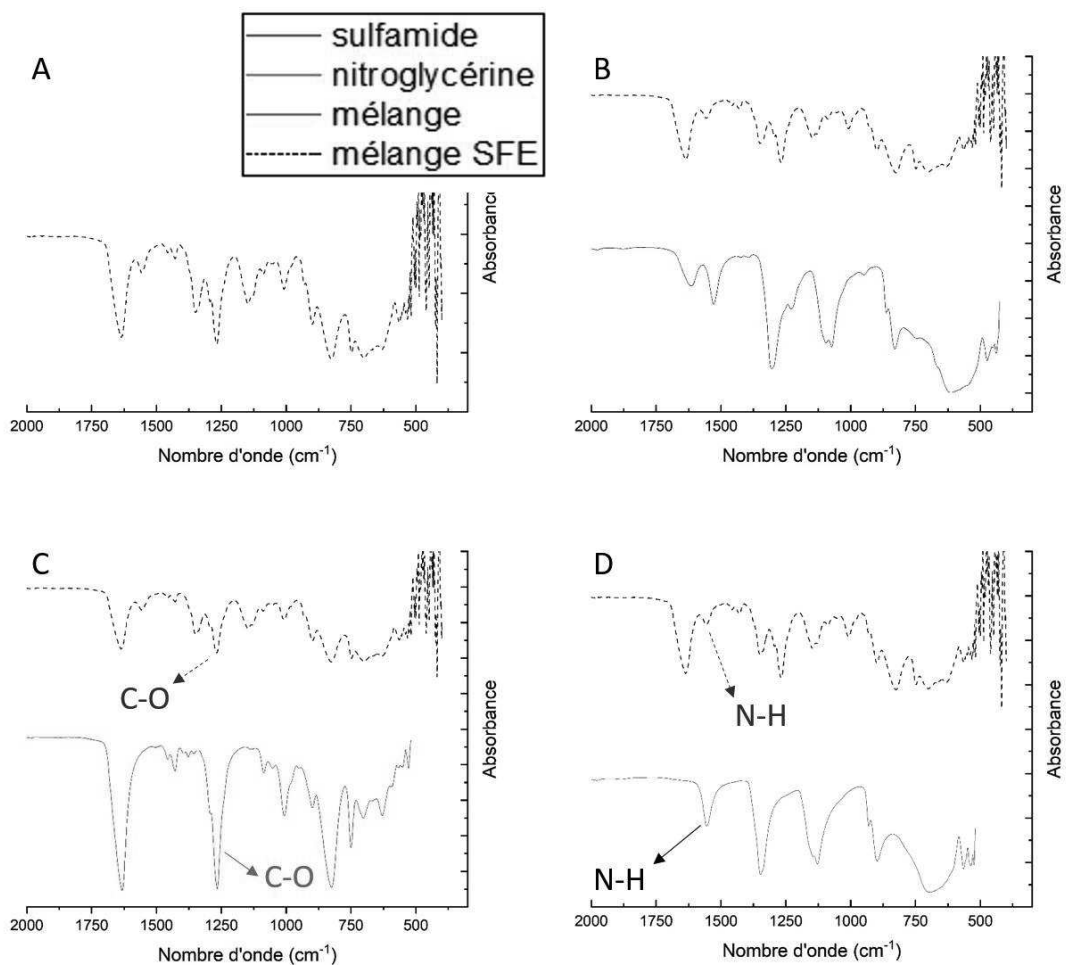


Figure 39 : Spectres IR du matériau sulfamide/nitroglycérine préparé par procédé SFE (A) et évaporation lente (B) et des réactifs nitroglycérine (C) et sulfamide (D).

Le produit préparé par le procédé SFE a ensuite été caractérisé par analyse thermogravimétrique (Figure 40). La première perte de masse (45%) qui débute vers 100°C est produite par l'évaporation de la nitroglycérine contenue dans le matériau. La fusion du sulfamide qui est observée à 93°C sur la courbe d'ATD se produit dans le même domaine de température. La seconde perte de masse (55%) qui débute à 170°C et s'achève vers 360°C, correspond à l'évaporation du sulfamide, ce qui est confirmé par la courbe d'ATD correspondante. La comparaison de la courbe d'ATG du matériau formulé par le procédé SFE avec celle du matériau préparé par évaporation lente, montre que le premier matériau contient une proportion en nitroglycérine deux fois plus importante que le second (45% contre 19%). Dans le matériau préparé par le procédé SFE, la nitroglycérine s'évapore d'abord (80 – 149°C) puis se décompose (149 – 154°C). La décomposition se traduit par une perte de masse beaucoup plus rapide et par un signal exothermique intense apparaissant sur la courbe d'ATD (148 – 168°C).

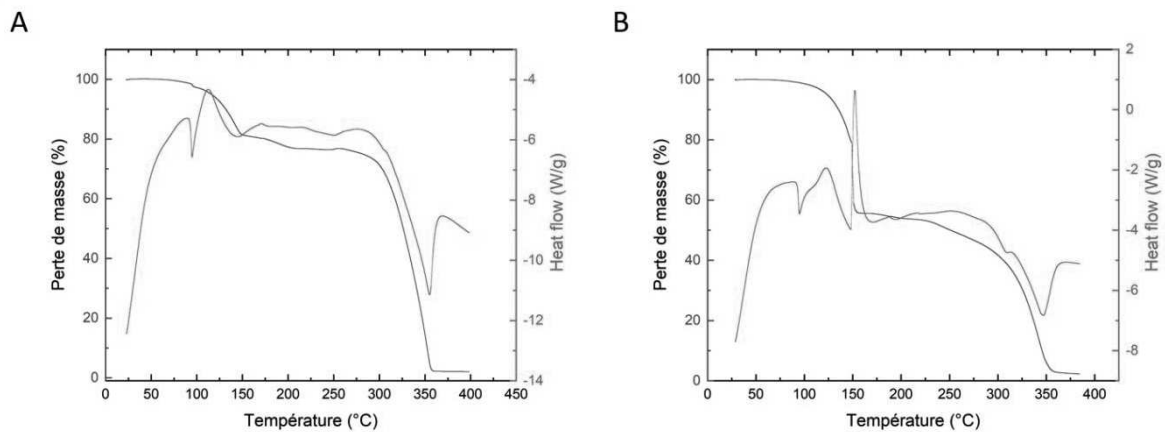


Figure 40 : Analyses thermogravimétriques du produit sulfamide/nitroglycérine produit par évaporation lente (A) et par le procédé SFE (B)

L'analyse par microscopie électronique à balayage du matériau sulfamide/nitroglycérine formulé par le procédé SFE montre qu'il est constitué de particules élémentaires dont les formes et les tailles sont très irrégulières. Ces particules sont agrégées par un continuum de matière en amas ayant une dimension de quelques centaines de microns (Figure 41), qui paraissent cependant plus poreux que ceux qui composent le matériau produit par procédé d'évaporation simple (Figure 23). La morphologie observée est inhabituellement massive pour un matériau préparé par le procédé SFE. Pour expliquer ce résultat, deux hypothèses ont été examinées : (1) l'agrégation des particules déposées sur le filtre de l'appareil de SFE par l'action dissolvante des vapeurs d'éthanol qui traversent le matériau durant sa préparation ; (2) l'action dissolvante de la nitroglycérine sur la matrice de sulfamide qui l'héberge. D'après la littérature, la solubilité du sulfamide dans l'éthanol froid est faible ; elle devient plus élevée dans l'éthanol chaud. La solution de sulfamide et de nitroglycérine utilisée pour formuler le matériau est préchauffée à 100°C avant d'être nébulisée dans la chambre d'atomisation, mais se refroidit ensuite rapidement sous l'effet de l'évaporation flash. Dans ces conditions, l'effet dissolvant exercé par les vapeurs d'éthanol sur le matériau déposé sur le filtre est négligeable et ne peut expliquer le mottage de la poudre. En revanche, l'interaction dissolvante qu'exerce sur le sulfamide la nitroglycérine, présente en proportion importante dans le matériau, n'est pas négligeable et peut expliquer l'agrégation observée.

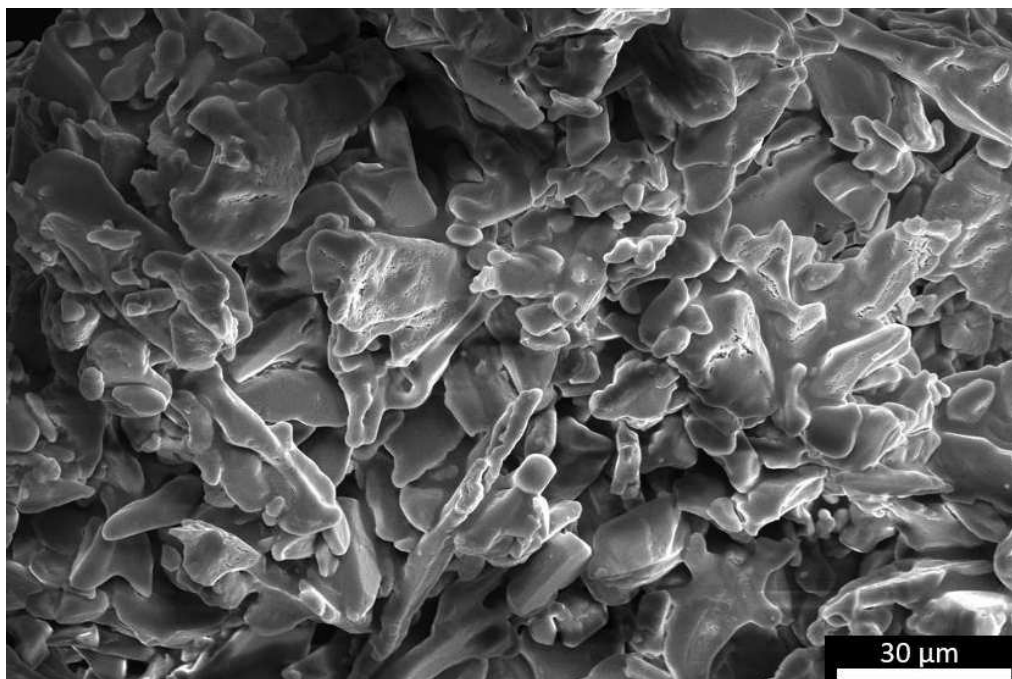


Figure 41 : Observation au MEB de la morphologie du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par SFE à un grossissement de x1000.

3.2.3. Mélamine/Nitroglycérine

L'analyse par spectroscopie Infrarouge du matériau mélamine/nitroglycérine a permis de confirmer la présence de ces deux composés dans le produit. La bande caractéristique de l'élongation symétrique de la liaison N-O de la nitroglycérine est observée à 1269 cm^{-1} (1267 cm^{-1} pour la nitroglycérine pure) [16]. La bande caractéristique de la déformation de la liaison N-H dans la mélamine est observée à 1526 cm^{-1} (1527 cm^{-1} pour la mélamine pure). En d'autres termes, il n'y a pas de décalage significatif des énergies associées à la déformation de ces liaisons, ce qui montre que la matrice hôte et la nitroglycérine n'interagissent pas au plan moléculaire. Cela montre que la nitroglycérine est répartie dans la matrice hôte de mélamine sous forme de poches.

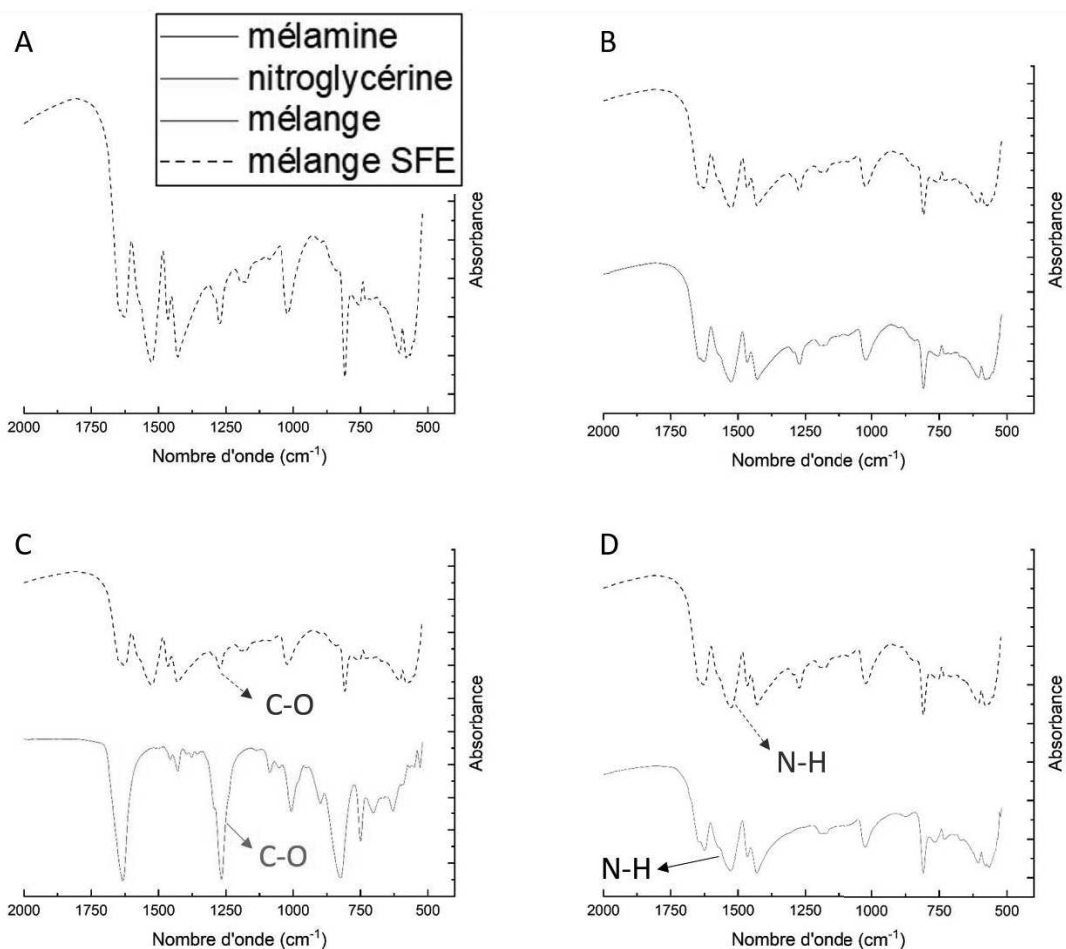


Figure 42 : Spectres IR du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par procédé SFE (A) et évaporation lente (B) et des réactifs nitroglycérine (C) et mélamine (D).

L'analyse thermogravimétrique du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par le procédé SFE montre qu'il contient une teneur massique en nitroglycérine d'environ 46%, légèrement supérieure à celle du matériau produit par évaporation lente (43%). Dans les deux matériaux, la nitroglycérine s'évapore sans se décomposer et les courbes d'ATG des deux matériaux sont très similaires. Toutefois, les courbes obtenues par la différentiation de la perte de masse par rapport au temps, montrent que l'évaporation de la nitroglycérine et la sublimation de la mélamine se produisent à une température plus basse ($\approx 8^\circ\text{C}$) dans le cas du matériau préparé par le procédé SFE. Ce résultat peut s'expliquer par la miniaturisation des particules et de la porosité ouverte qu'elles renferment. L'accroissement de l'aire spécifique qui en découle, facilite le passage à l'état gazeux de la nitroglycérine puis de la mélamine.

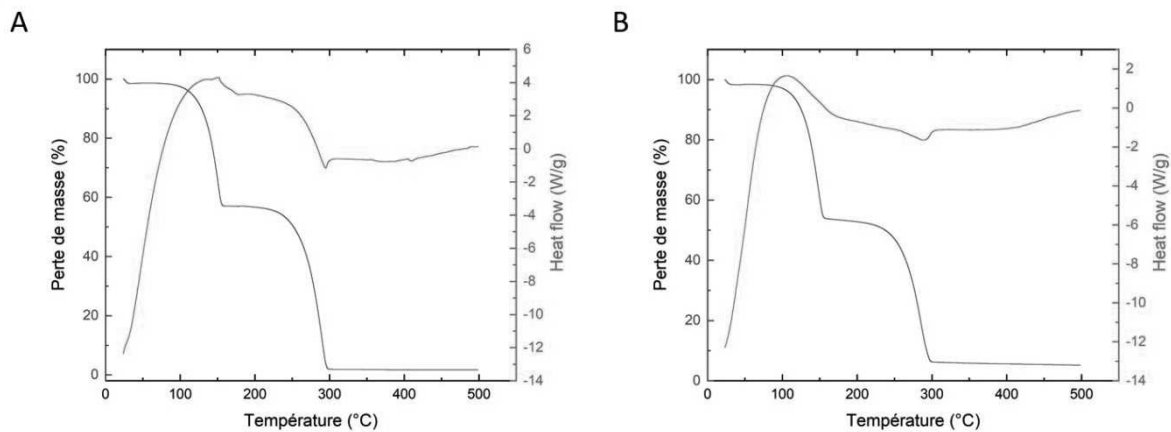


Figure 43 : Analyses thermogravimétriques du matériau mélamine/nitroglycérine produit par évaporation lente (A) et par le procédé SFE (B)

L'observation au microscope électronique à balayage montre que le matériau mélamine/nitroglycérine préparé par le procédé SFE est formé par l'agrégation de particules individuelles de morphologie anguleuse (Figure 44A). Ces particules renferment une macroporosité ouverte très développée (Figure 44B). La formation de cette porosité est attribuée à l'échappement de nitroglycérine gazeuse provenant du cœur des particules et traversant la matière malléable qui les compose. Cette malléabilité est expliquée par la présence de domaines d'inclusion de nitroglycérine de très petite taille dans la matrice de mélamine. Les plus petites cavités observées (0,2 – 1 μm) sont formées par l'évaporation de domaines élémentaires de nitroglycérine ; les plus grosses sont produites par la coalescence de petites bulles de gaz, ce qui explique leur interconnexion (Figure 44A). La taille des domaines élémentaires d'inclusion de la nitroglycérine peut être calculée en appliquant la loi des gaz parfaits dans les conditions expérimentales de formulation ($P \approx 500 \text{ Pa}$; $T \approx 320 \text{ K}$, $R \approx 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), en considérant que les inclusions de nitroglycérine et l'empreinte que produit leur évaporation sont de forme sphériques. Le diamètre de ces inclusions, qui se situe entre 5 et 50 nm, est supérieur à la dimension moyenne de la maille cristalline de la mélamine ($\approx 0,8 \text{ nm}$) [10]. L'hypothèse de la formation du matériau par accrétion de la mélamine autour de domaines élémentaires nitroglycérine liquide semble bien rendre compte de la morphologie du matériau binaire.

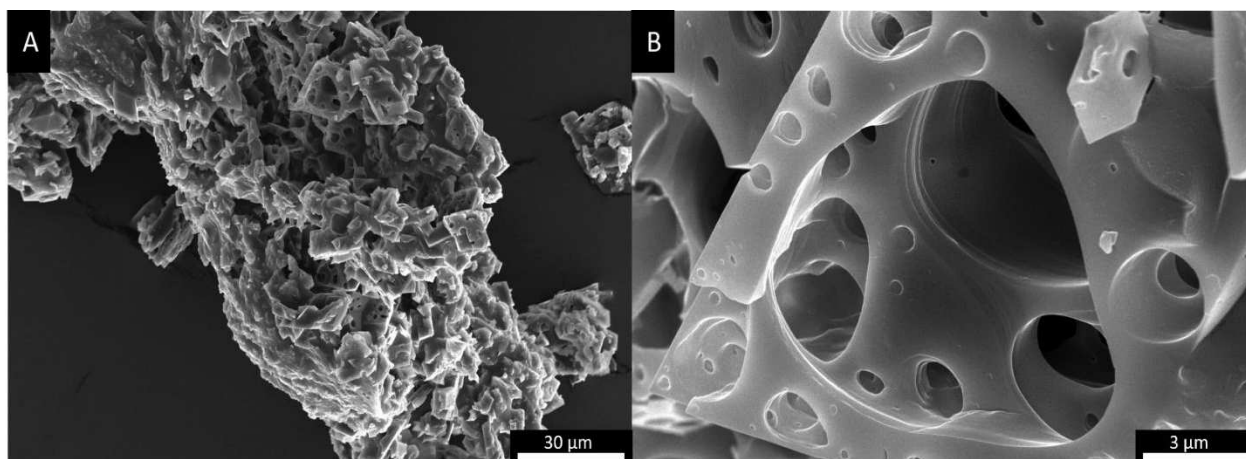


Figure 44 : Observation au MEB de la morphologie du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par le procédé SFE à un grossissement de x1000 (A) et de x10000 (B).

3.3. Etude de la stabilité des composés d'inclusions formés par SFE

Une étude de stabilité des composés d'inclusions formés par le procédé SFE a été réalisée selon la méthode décrite dans la section 2.3.1 de ce chapitre.

3.3.1. Guanazole/Nitroglycérine

Le produit guanazole/nitroglycérine préparé par le procédé SFE a été caractérisé par des expériences conduites en mode isotherme de 70°C à 130°C par incréments de 10°C. Les différents modèles cinétiques ont ensuite été tracés afin de pouvoir calculer l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine. Le modèle retenu ici est un modèle de type R1 qui correspond à un mécanisme d'ordre zéro (désorption multicouche). La courbe de $\log(k)$ en fonction de la valeur de l'inverse de la température a ensuite été tracée afin de pouvoir calculer l'énergie. La courbe est représentée sur la figure 45.

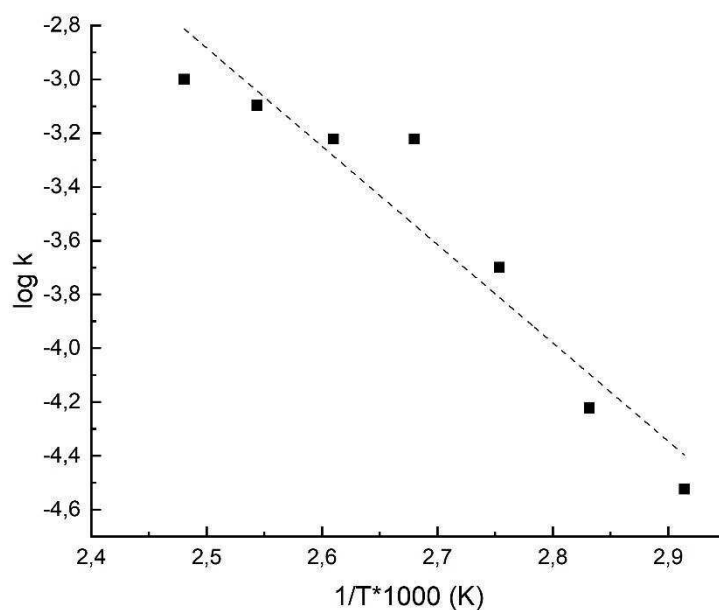


Figure 45 : évolution de $\log(k)$ en fonction de $1/T*1000$

L'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par le procédé SFE (16,7 kcal/mol) est inférieure à celle du matériau préparé par évaporation lente (18,2 kcal/mol), ce qui montre que le premier matériau est moins stable que le second. Pour expliquer ce résultat, une première hypothèse en rapport avec la morphologie du matériau a été examinée. Le matériau préparé par le procédé SFE, qui est constitué d'amas poreux de particules en forme de plaquettes d'épaisseur submicrométrique (Figure 38), a une morphologie qui facilite à priori l'évaporation de la nitroglycérine par rapport au matériau préparé par évaporation lente, qui est formé de particules massives de plusieurs centaines de microns (Figure 19).

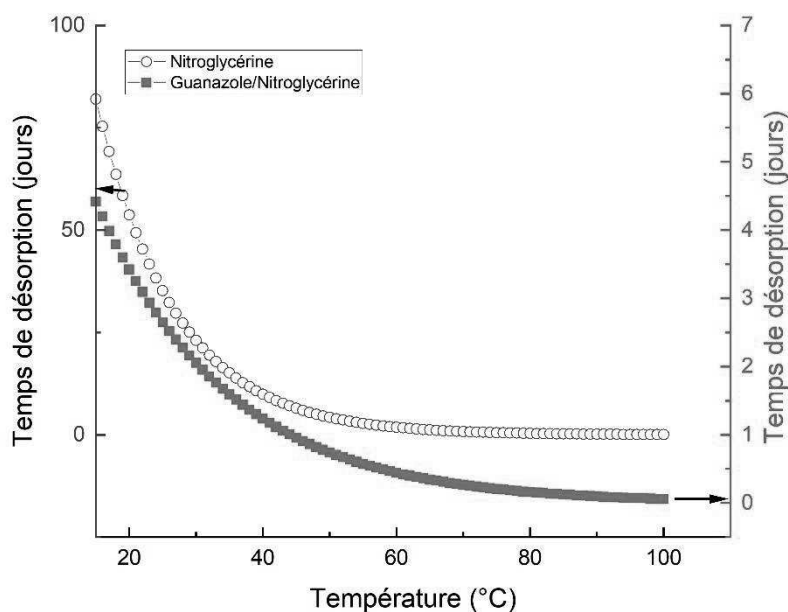


Figure 46 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau guanazole/nitroglycérine préparé par SFE (rouge).

Le temps de désorption de la nitroglycérine à une température de 20°C, qui est estimé à 3,4 jours, est légèrement supérieur à celui qui a été déterminé (2,4 jours) pour le matériau préparé par évaporation lente. Or, le premier matériau contient plus de nitroglycérine (51 %) que le second (40 %), ce qui amène à considérer l'existence d'un rapport entre la teneur en nitroglycérine de ces matériaux et l'énergie d'activation de la nitroglycérine. La courbe correspondante (Figure 47) est une droite dont l'ordonnée à l'origine représente l'affinité intrinsèque de la nitroglycérine pour la matrice hôte et la pente reflète l'interaction entre les deux matériaux. La corrélation linéaire entre la teneur en nitroglycérine et l'énergie d'activation de sa désorption, est attribuée à l'existence d'une interaction dissolvante entre la nitroglycérine et sa matrice hôte. En d'autres termes, le matériau est formé d'une solution de guanazole dans la nitroglycérine, dans laquelle des particules cristallisées de guanazole sont dispersées.

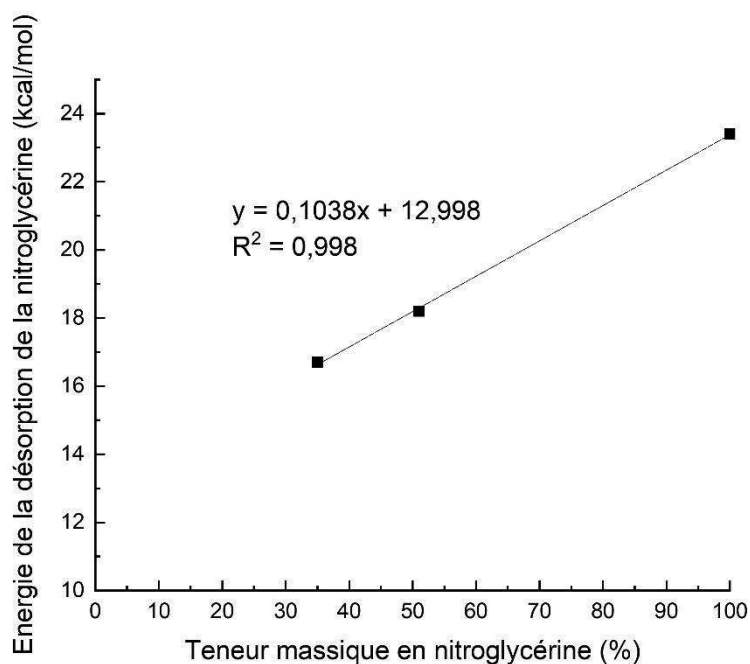


Figure 47 : Energie d'activation de la désorption de la nitroglycérine en fonction de sa teneur massique.

3.3.2. Sulfamide/Nitroglycérine

Le produit sulfamide/nitroglycérine préparé par le procédé SFE a été caractérisé par des expériences conduites en mode isotherme de 60°C à 130°C par incréments de 10°C. Les modèles ont été tracés afin d'obtenir les valeurs de k. Le modèle retenu pour ce produit est un modèle de type R1 qui correspond à un mécanisme d'ordre zéro (désorption multicouche). La température de fusion du sulfamide (93°C) se trouve au milieu du domaine de température étudiée, c'est pourquoi l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine a été calculée pour le matériau solide ($60 \leq T \leq 90^\circ\text{C}$) et pour le mélange liquide ($100 \leq T \leq 130^\circ\text{C}$). Les courbes représentant $\log(k)$ en fonction de l'inverse de la température ont été tracées afin d'obtenir les valeurs d'énergie de désorption de la nitroglycérine pour le sulfamide solide et le sulfamide liquide (figure 48A et 48B).

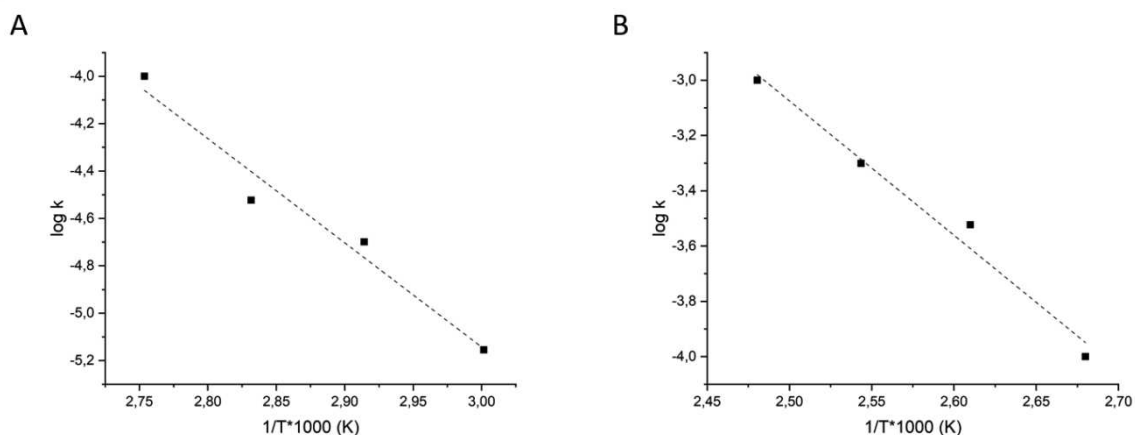


Figure 48 : Evolution de $\log(k)$ en fonction de $1/T*1000$ avant le point de fusion du sulfamide (A) et après le point de fusion du sulfamide (B).

L'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine du matériau sulfamide/nitroglycérine solide est de 20,12 kcal/mol, et de 22,23 kcal/mol pour le matériau fondu. Les valeurs d'énergie qui avaient été déterminées pour le matériau produit par évaporation lente, étaient de 18,37 kcal/mol à l'état solide et de 26,12 kcal/mol à l'état liquide. L'évolution de l'énergie d'activation d'évaporation de la nitroglycérine a été représentée pour les deux états du matériau, en fonction de la teneur en nitroglycérine (Figure 49).

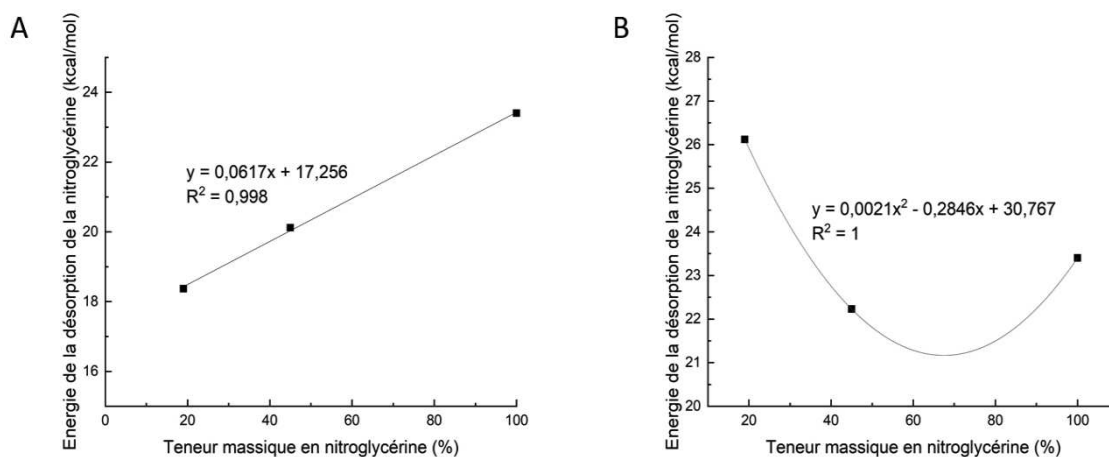


Figure 49 : Energie d'activation de la désorption de la nitroglycérine en fonction de sa teneur massique pour le modèle avant point de fusion du sulfamide (A) et après point de fusion (B).

L'énergie d'activation de désorption de la nitroglycérine du matériau sulfamide/nitroglycérine solide augmente linéairement avec sa teneur en nitroglycérine (Figure 49A). L'affinité de la nitroglycérine pour le sulfamide, qui correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite de régression (17,26 kcal/mol),

est meilleure que pour le guanazole (13 kcal/mol, Figure 47). La valeur plus faible de la pente de la droite obtenue avec le matériau sulfamide/NG, montre que la nitroglycérine interagit mieux (dissout plus) le sulfamide que le guanazole. En conclusion, l'interaction de la nitroglycérine avec les matrices hôte de sulfamide et de guanazole est de même nature, bien qu'elle soit plus forte avec le sulfamide qu'avec le guanazole. La nitroglycérine et le sulfamide à l'état liquide sont miscibles. L'énergie d'activation d'évaporation de la nitroglycérine du mélange suit une évolution parabolique (Figure 49B). L'énergie d'activation d'évaporation du sulfamide liquide (30,8 kcal/mol), qui est déterminée pour une teneur nulle du matériau en nitroglycérine, est plus élevée que celle de la nitroglycérine (23,4 kcal/mol). L'énergie d'activation minimale d'évaporation de la nitroglycérine de ce mélange est d'environ 21,1 kcal/mol, valeur atteinte pour une teneur massique de 67,8 % de nitroglycérine, correspondant à un mélange équimolaire des deux composés.

Dans le même temps, les temps de désorption selon les modèles avant et après température de fusion de sulfamide ont été calculés. Le temps de désorption calculé à partir du modèle avant température de fusion pour une température de 20°C est de 57 jours. Avec le même modèle, pour le produit sulfamide/nitroglycérine préparé par évaporation lente, le temps de désorption est de 22 jours.

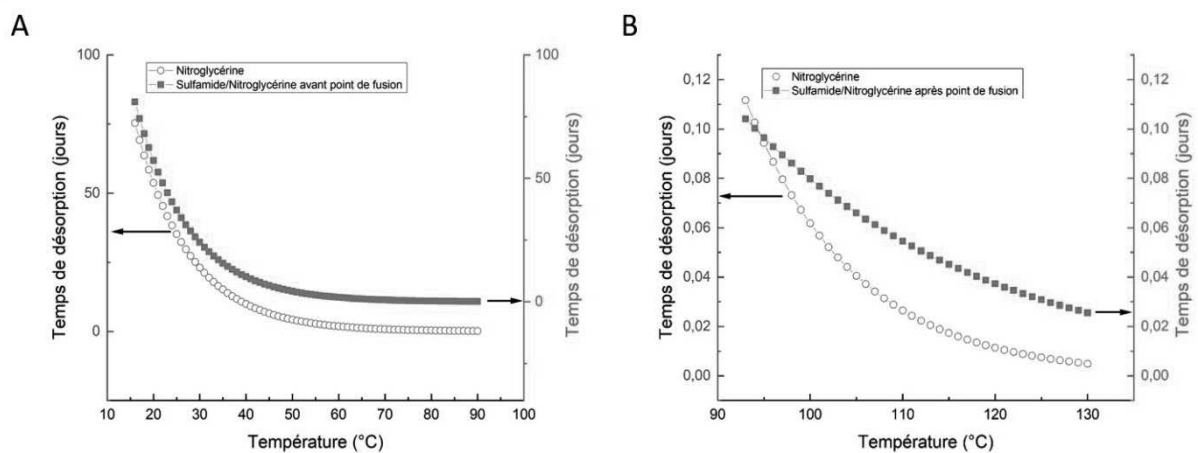


Figure 50 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau sulfamide/nitroglycérine préparé par SFE avant point de fusion du sulfamide (A) et après point de fusion du sulfamide (B)

3.3.3. Mélamine/Nitroglycérine

Le matériau mélamine/nitroglycérine formulé par le procédé SFE a été caractérisé par des expériences conduites en mode isotherme de 70°C à 100°C par incréments de 10°C. L'ensemble des modèles a été tracé afin d'obtenir les valeurs de k. Le modèle retenu ici est un modèle de type R1 qui correspond à un mécanisme d'ordre zéro (désorption multicouche). La courbe de $\log(k)$ en fonction de la valeur de l'inverse de la température a ensuite été tracée afin de pouvoir calculer l'énergie d'activation de la nitroglycérine (Figure 51).

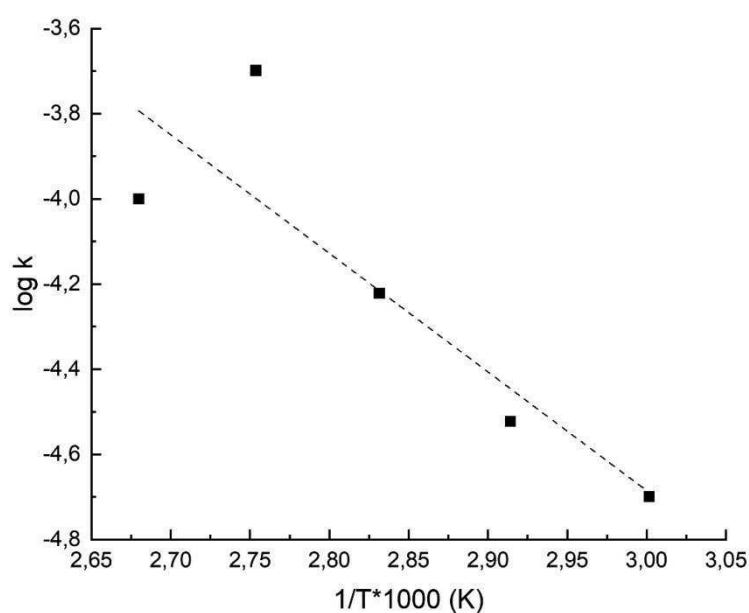


Figure 51 : Evolution de $\log(k)$ en fonction de $1/T \cdot 1000$

La valeur de l'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine calculée pour le matériau mélamine/nitroglycérine formulé par le procédé SFE est de seulement 12,7 kJ/mol. Elle est nettement inférieure à celle qui avait été mesurée pour le matériau préparé par évaporation lente (19,7 kJ/g). Comme les teneurs en nitroglycérine de ces matériaux sont très proches (46% et 43%, respectivement), la différence observée est attribuée à la distribution de la nitroglycérine dans la matrice de mélamine, sous forme d'inclusions plus nombreuses et de plus petites tailles dans le matériau formulé par le procédé SFE. Cette analyse est confirmée par le raccourcissement très significatif du temps de désorption de la nitroglycérine à 20°C, qui passe de 34 jours pour le matériau produit par évaporation lente (Figure 34), à seulement 4,2 jours pour celui formulé par le procédé SFE (Figure 52). Dans les matériaux mélamine/nitroglycérine, il n'y a pas d'interaction dissolvante

entre les constituants : la nitroglycérine qui est séquestrée dans la matrice de mélamine s'évapore d'autant plus facilement qu'elle est répartie en domaines élémentaires de petites tailles.

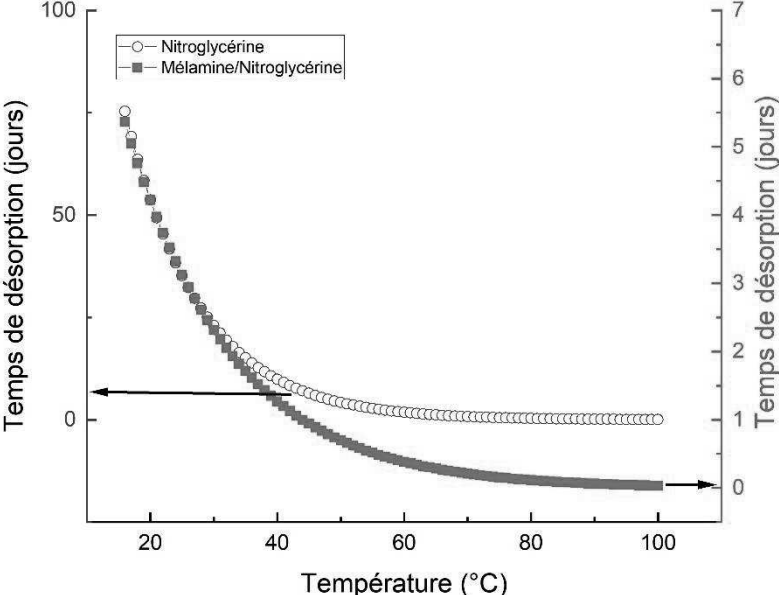


Figure 52 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du matériau mélamine/nitroglycérine préparé par le procédé SFE.

3.3.4. Conclusions

La teneur massique en nitroglycérine formulés par le procédé SFE avoisine 50% pour les trois compositions étudiées (Tableau 5). Comme la proportion massique initiale de nitroglycérine est toujours supérieure à la teneur en nitroglycérine du matériau final, cela signifie que chaque matrice hôte est saturée en nitroglycérine. Le procédé SFE permet donc de maximiser la teneur en nitroglycérine de ces matériaux en fonction dans des conditions imposées :

Tableau 5 : Teneur massique en nitroglycérine des différents matériaux préparés par le procédé SFE

	Guanazole/NG	Sulfamide/NG	Mélamine/NG
Teneur massique en nitroglycérine (%)	51	45	46

Les matériaux guanazole/nitroglycérine et sulfamide/nitroglycérine sont formés d'une solution de la matrice hôte dans la nitroglycérine, dans laquelle sont dispersés des cristallites de la matrice hôte. Les particules obtenues ont des morphologies très différentes, qui dépendent de la solubilité de la matrice hôte dans la nitroglycérine. Or, celle-ci est plus élevée pour le sulfamide que pour le guanazole. Ainsi, le matériau guanazole/nitroglycérine est constitué de plaquettes d'épaisseur submicrométrique, alors que le matériau sulfamide/nitroglycérine est composé de particules beaucoup plus massives qui s'agrègent par un mécanisme de dissolution/solidification. Le matériau mélamine/nitroglycérine est formé par des inclusions de nitroglycérine dans la matrice hôte. Ces dernières sont de plus petite taille et mieux réparties dans le matériau préparé par le procédé SFE.

La teneur en nitroglycérine dans les matériaux guanazole/nitroglycérine et sulfamide/nitroglycérine est limitée par leur solubilité et leur dispersibilité dans la nitroglycérine. En ce qui concerne le matériau mélamine/nitroglycérine, sa teneur en nitroglycérine est limitée par la percolation des inclusions de nitroglycérine dans le volume qu'offre la mélamine.

4. Conclusion

La nitroglycérine, qui est un liquide dans les conditions normales de température et de pression, peut s'associer à certaines molécules qui comportent des fonctions aminées, des cations métalliques, des cycles aromatiques ou des esters nitriques, pour donner des matériaux solides, non pâteux. Les recherches réalisées se sont focalisées sur trois matériaux dans lesquels la nitroglycérine a été associée au guanazole, au sulfamide et à la mélamine. La caractérisation de ces matériaux bimoléculaires a montré qu'ils n'étaient ni des cocristaux, ni des solvates de la nitroglycérine, mais des composés d'inclusion dans lesquels la matrice hôte est cristallisée et la nitroglycérine demeure amorphe. Ces matériaux, qui peuvent être considérés comme des solutions solides organiques, ne sont pas stables dans le temps : ils se dégradent en perdant progressivement de la nitroglycérine, ce phénomène étant accéléré par l'élévation de la température.

Les matériaux étudiés ont été préparés par deux procédés, l'un consistant à évaporer lentement le solvant, l'autre à provoquer son évaporation flash (procédé SFE).

Le procédé d'évaporation flash de spray (SFE), qui avait été utilisé avec succès pour formuler des matériaux ayant une structure cœur-coquille [11] ou cocristalline [12], a été ici mis en œuvre pour la première fois pour élaborer des composés d'inclusion, dans lesquels un liquide s'associe à une matrice hôte pour donner un solide. Les matériaux préparés par le procédé SFE contiennent des teneurs massiques élevées en nitroglycérine (43 - 51 %), qui correspondent à la quantité maximale qui peut être stabilisée dans chaque matrice hôte. Ils sont en outre composés de particules élémentaires plus finement structurées et de taille plus petite que les matériaux produits par évaporation lente du solvant. L'analyse des matériaux formulés par le procédé SFE a permis de comprendre la nature des interactions qui s'établissent entre la nitroglycérine et sa matrice hôte, dans le cas des trois systèmes étudiés. Ainsi, les matériaux à base de guanazole et de sulfamide se forment par un mécanisme de dissolution partielle de la matrice hôte dans la nitroglycérine, l'interaction dissolvante étant plus marquée dans le cas du matériau sulfamide/nitroglycérine. Dans le cas du matériau obtenu à partir de mélamine, la nitroglycérine est répartie sous forme d'inclusions dans la matrice hôte. L'usage du procédé SFE a donc permis de diminuer la taille de ces inclusions et d'améliorer leur distribution dans la matrice de mélamine.

La teneur en nitroglycérine des matériaux obtenus est comprise entre celle des poudres propulsives double-base, qui contiennent de 13 à 30% de nitroglycérine [13] [14], et celles de la dynamite-gomme (de 50 à 90%) [15]. Ces anciens matériaux, qui sont des solides formés par l'interaction de la nitroglycérine (liquide) avec la nitrocellulose (solide) par l'intermédiaire d'un milieu dissolvant

composé d'alcool et d'éther éthyliques, s'apparentent aux matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse. La nitrocellulose présente à la fois l'avantage d'être une matrice hôte réactive et l'inconvénient de ne pas être stable dans le temps. L'utilisation pratique des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, ou de matériaux d'inclusion de la nitroglycérine élaborés selon ce principe, exigerait d'accroître leur potentiel réactif, ce qui peut être effectué en augmentant la proportion de nitroglycérine incluse, ou en utilisant une matrice hôte énergétique. Des expériences d'orientation qui ont été conduites dans cette perspective, en associant la mélamine à des acides polycarboxyliques aromatiques pour former avec la nitroglycérine des systèmes ternaires assemblés par des interactions supramoléculaires, ont montré qu'il est possible d'augmenter à 70 % la teneur massique en explosif de ces matériaux.

Bibliographie :

- [1] T. Klapoetke, F. Martin, N. Mayr, et J. Stierstorfer, « Synthesis and Characterization of 3,5-Diamino-1,2,4-triazolium Dinitramide », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 636, p. 2555-2564, 2010.
- [2] D. Dontsova, S. Pronkin, M. Wehle, Z. Chen, C. Fettkenhauer, G. Clavel, et M. Antonietti, « Triazoles: A New Class of Precursors for the Synthesis of Negatively Charged Carbon Nitride Derivatives », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 15, p. 5170-5179, août 2015.
- [3] S. Takagi, R. Shintani, H. Chihara, et S. Seki, « Vapor Pressures of Molecular Crystals. XIV. Sulfamide and Diacetylhydrazine », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 32, n° 2, p. 137-142, 1959.
- [4] « Nitroglycerin (Glyceryl trinitrate). » Copperhead chemical company, 2019.
- [5] L. Costa et G. Camino, « Thermal behaviour of melamine », *Journal of thermal analysis*, vol. 34, n° 2, p. 423-429, mars 1988.
- [6] R. C. Hirt, J. E. Steger, et G. L. Simard, « Vapor pressure of 2,4,6-triamino-s-triazine (melamine) », *Journal of Polymer Science*, vol. 43, n° 142, p. 319-323, 1960.
- [7] K. SHIROTANI et K. SEKIGUCHI, « Studies on the Ethanol, n-Propanol and Isopropanol Solvates of Cortisone Acetate », *CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN*, vol. 29, n° 10, p. 2983-2992, 1981.
- [8] M. Sućeska, S. M. Mušanić, et I. F. Houra, « Kinetics and enthalpy of nitroglycerin evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry », *Thermochimica Acta*, vol. 510, n° 1, p. 9-16, 2010.
- [9] D. R. Stull, « Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, n° 4, p. 517-540, avr. 1947.
- [10] H. Shelton, P. Dera, et S. Tkachev, « Evolution of Interatomic and Intermolecular Interactions and Polymorphism of Melamine at High Pressure », *Crystals*, vol. 8, n° 7, 2018.
- [11] E. Lobry, J.-E. Berthe, J. Hübner, F. Schnell, et D. Spitzer, « Tuning the Oxygen Balance of Energetic Composites: Crystallization of ADN/Secondary Explosives Mixtures by Spray Flash Evaporation », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 46, n° 3, p. 398-412, 2021.
- [12] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumünzer, et M. R. Schaefer, « Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications », *Scientific Reports*, vol. 4, n° 1, p. 6575, oct. 2014.
- [13] E. Tirak, M. Moniruzzaman, E. Degirmenci, et A. Hameed, « Closed vessel burning behavior and ballistic properties of artificially-degraded spherical double-base propellants stabilized with diphenylamine », *Thermochimica Acta*, vol. 680, p. 178347, 2019.
- [14] D. Trache et K. Khimeche, « Study on the influence of ageing on thermal decomposition of double-base propellants and prediction of their in-use time: INFLUENCE OF AGEING ON THERMAL DECOMPOSITION OF PROPELLANTS », *Fire Mater.*, vol. 37, n° 4, p. 328-336, juin 2013.
- [15] P. Naoum, *Nitroglycerine and nitroglycerine explosives*, Angriff press. 1998.
- [16] A. E. Contini, N. Flood, D. McAteer, N. Mai, et J. Akhavan, « Low hazard small-scale synthesis and chemical analysis of high purity nitroglycerine (NG) », *RSC Adv*, vol. 5, n° 106, p. 87228-87232, 2015, doi : 10.1039/C5RA17951C.

Chapitre 4 :
Stabilisation de la nitroglycérine dans une
matrice élastomère

Sommaire du chapitre :

<i>Introduction</i>	141
1. Matériaux et procédés de préparation	142
1.1. Matériaux utilisés comme précurseurs	142
1.2. Procédé de préparation de l'élastomère	143
1.3. Optimisation de la synthèse d'une matrice élastomère chargée en nitroglycérine	145
2. Caractérisation des propriétés des matériaux chargés de nitroglycérine	148
2.1. Caractérisation chimique, morphologique et structurale	148
2.2. Etude des propriétés thermiques	152
2.3. Etude des propriétés réactives	155
2.3.1. Sensibilités	155
2.3.2. Tests de combustion	157
2.3.3. Tests de détonation	159
2.3.3.1. Etude de la détonation de la nitroglycérine pure	159
2.3.3.2. Etude de la combustion de la matrice polymère chargée en nitroglycérine	161
2.4. L'intégration d'un matériau dans une munition expérimentale de 9 mm	162
3. Conclusion	165
<i>Bibliographie</i> :	167

Introduction

La stabilisation de la nitroglycérine dans une matrice élastomère synthétisée par une approche ascendante est étudiée dans ce chapitre. Cette matrice est produite par la polymérisation d'une huile de tournesol époxydée fournie par l'institut des sciences chimiques de Rennes. Cette huile est un sous-produit de l'industrie agroalimentaire ne présentant pas encore d'applications concrètes. Ces résultats s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire NS3E et l'institut des sciences chimiques de Rennes.

Dans une première partie, les propriétés de l'huile de tournesol, sa méthode d'époxydation et le protocole permettant sa polymérisation sont décrits. Le protocole de synthèse de la matrice polymère en présence de nitroglycérine a été étudié afin d'optimiser les paramètres impliqués : température, durée, ratio nitroglycérine/huile.

Dans une seconde partie, le produit à base de nitroglycérine a été caractérisé d'un point de vue morphologique et structural. Des analyses thermiques sont ensuite présentées afin de comprendre comment le produit se dégrade. Les propriétés réactives du matériau ont été ensuite testées afin d'évaluer la sensibilité de la nitroglycérine dans ce nouveau type de composé. Pour finir, l'intégration de ce nouveau matériau dans une munition expérimentale a été testée.

Enfin, une conclusion partielle est proposée, sur les avantages et les inconvénients que présente cette méthode de stabilisation de la nitroglycérine.

1. Matériaux et procédés de préparation

1.1. Matériaux utilisés comme précurseurs

Le matériau de base utilisé pour la fabrication de la matrice élastomère est l'huile de tournesol qui est un sous-produit de l'industrie agroalimentaire. L'huile utilisée ici correspond à de l'huile de friture usagée. L'huile de tournesol est essentiellement composée d'acides gras à longues chaînes dont les formules et les teneurs massiques sont présentées à la figure 53 :

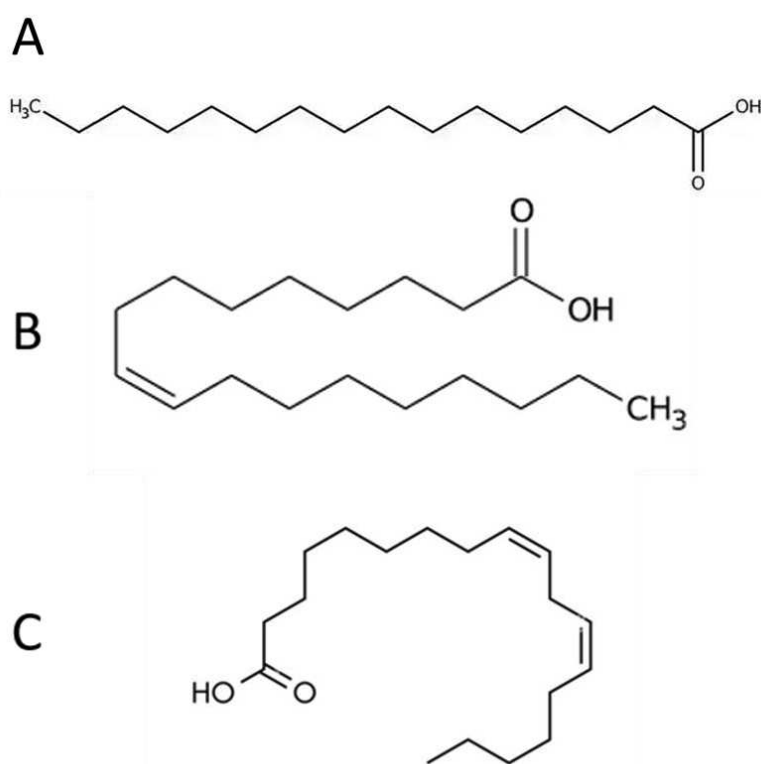


Figure 53 : Formules semi-développées et teneur massique des trois principaux acides gras entrant dans la composition de l'huile de tournesol : acide palmitique (6%, C₁₆H₃₂O₂) (A); acide oléique (19,7%, C₁₈H₃₄O₂) (B) et acide linoléique (67%, C₁₈H₃₂O₂) (C).

D'autres chaînes carbonées sont présentes dans la composition de cette huile dans des proportions moins importantes, comme l'acide stéarique (5%), l'acide arachidique (0,4%), ou encore l'acide éicosinoïque (0,3%) [1].

La présence de ces acides gras à longues chaînes permet de synthétiser un polymère présentant une plasticité supérieure aux polymères produits par d'autres huiles car l'encombrement stérique induit par ces chaînes assure une augmentation du volume libre considérable dans le matériau. Cette huile possède une quantité importante d'insaturations qui permettent une époxydation importante [1].

L'époxydation est la première étape de la formation de la matrice élastomère. Celle-ci a été réalisée à l'aide de la méthode présentée par Gobin *et al.* [2] qui consiste à mélanger un équivalent d'huile de brocoli à deux équivalents d'acide formique en présence de toluène. Le mélange est porté à 50°C et six équivalents d'eau oxygénée sont ajoutés au goutte à goutte. La solution ainsi formée est maintenue à température constante durant 25 h puis lavée afin de récupérer exclusivement l'huile de brocoli époxydée. Cette méthode a été adaptée à l'huile de tournesol pour l'époxyder.

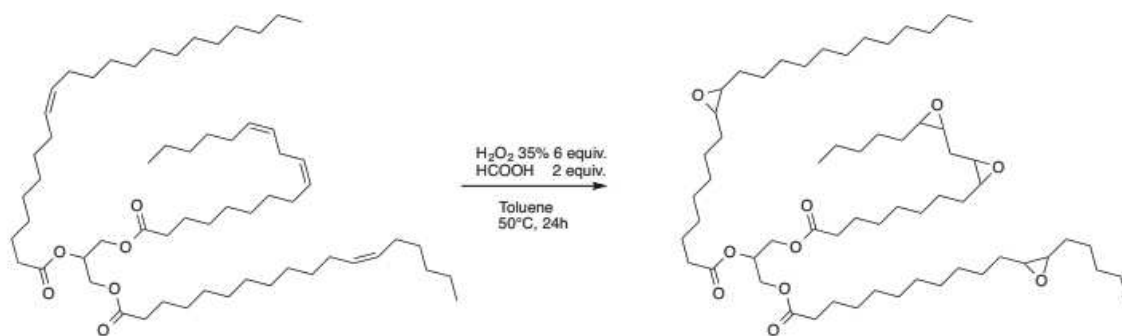


Figure 54 : Réaction d'époxydation de l'huile de brocoli

Le produit de base utilisé pour réaliser les recherches décrites dans ce chapitre est l'huile de tournesol époxydée fournie par l'université de Rennes dans le cadre d'une collaboration avec notre laboratoire.

1.2. Procédé de préparation de l'élastomère

L'huile de tournesol ainsi obtenue est ensuite polymérisée afin de former une matrice élastomère de type polyester. La méthode mise en œuvre est une polymérisation en masse, qui est effectuée sans solvant ni diluant. Ce type de polymérisation peut être homogène ou hétérogène. Dans ce cas, la polymérisation est homogène puisque l'agent de réticulation est dissous dans l'huile époxydée.

L'agent de polymérisation utilisé est l'acide glutarique. Ce dernier est un diacide carboxylique qui se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore à température ambiante. Il fond à une température de 98°C. Cet acide est principalement utilisé pour la fabrication de polyesters.

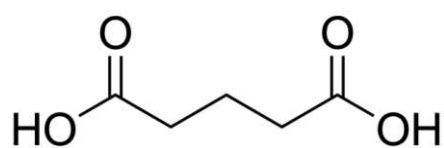


Figure 55 : Représentation de l'acide glutarique

Les meilleures conditions pour réaliser la polymérisation ont été déterminées par Nicolas *et al.* [14]. Elles consistent à mélanger un équivalent de l'huile préalablement époxydée à deux équivalents d'acide glutarique. Ce mélange est chauffé à une température de 180°C dans un four pour une durée de 4 h. Un temps plus court peut mener à une polymérisation incomplète qui se caractérise par l'obtention d'un liquide très visqueux ayant une consistance similaire à celle du miel. Un traitement thermique prolongé peut mener à un début de dégradation du matériau formé qui se caractérise par l'obtention d'un gel brun partiellement comportant des cavités. La réaction est transposable aux diacides carboxyliques qui possèdent des caractéristiques physicochimiques compatibles avec le procédé de préparation de l'élastomère.

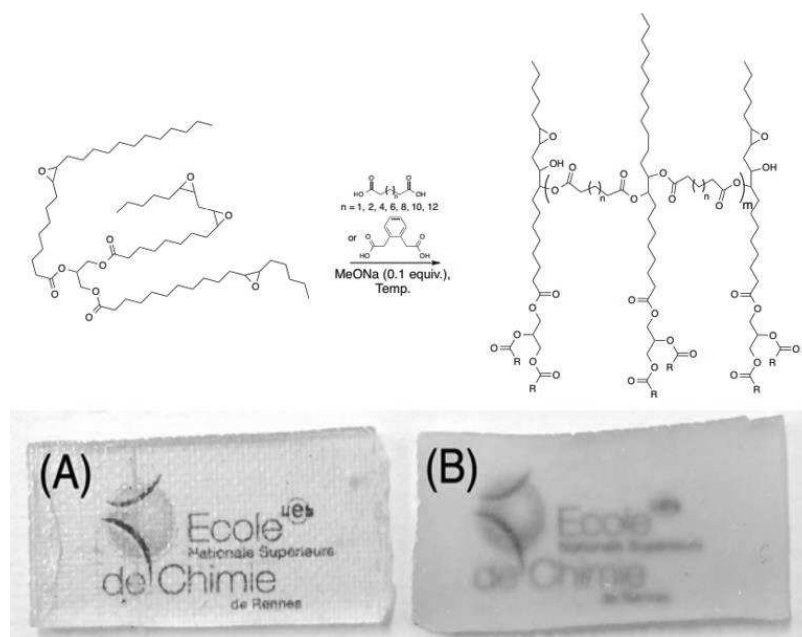


Figure 56 : Réaction générique de polymérisation de l'huile époxydée et résultats de cette polymérisation avec l'acide glutarique (A) et l'acide adipique (B)

L'aspect macroscopique souhaité est présenté sur la figure 56. Celui-ci dépend en partie de l'acide utilisé pour réaliser la polymérisation.

Cette méthode a été adaptée dans le but de piéger de la nitroglycérine dans la matrice de polyester.

1.3. Optimisation de la synthèse d'une matrice élastomère chargée en nitroglycérine

La première étape nécessaire pour former une matrice élastomère chargée en nitroglycérine est de vérifier que cette dernière est bien soluble dans le milieu réactionnel composé de l'huile de tournesol époxydée et de l'acide glutarique. Pour ce faire, un test quantitatif a été réalisé en fondant le mélange d'huile de tournesol époxydée et d'acide glutarique à 100°C. La nitroglycérine a ensuite été ajoutée au goutte à goutte afin de vérifier sa miscibilité dans le milieu huileux. Le mélange obtenu étant monophasique, la nitroglycérine est bien soluble dans le milieu réactionnel.

Pour limiter l'évaporation de la nitroglycérine pendant la cuisson et, pour prévenir tout risque lié à son activation non-intentionnelle, la réaction est réalisée dans une enceinte (Figure 57) fermée hermétiquement grâce à un joint de graphite flexible (Papyex, épaisseur de 1 mm). L'enceinte contenant le mélange réactionnel est placée dans une étuve de laboratoire (Heraeus instrument modèle vacutherm) pour réaliser la réaction de polymérisation.

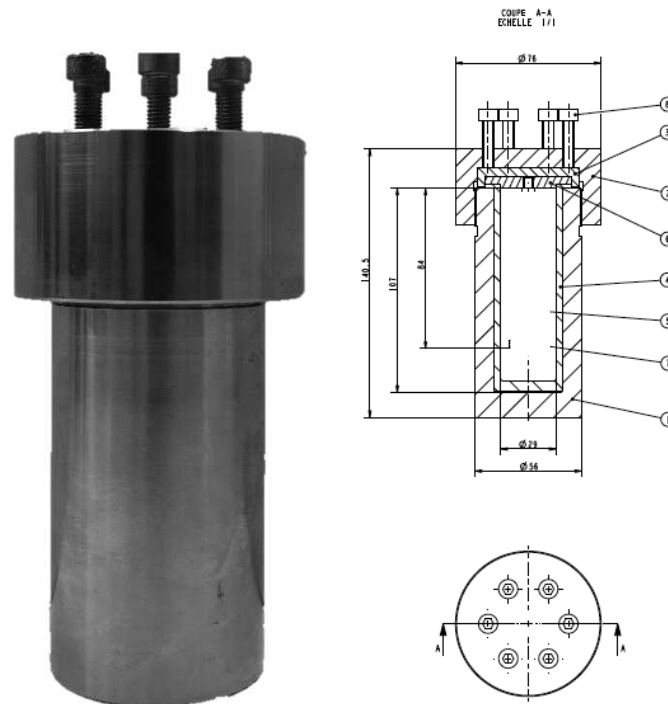


Figure 57 : Photo et schéma de l'enceinte utilisée pour la polymérisation

Dans un premier temps, un équivalent d'huile époxydée figée à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$) et deux équivalents d'acide glutarique (solide) sont introduits dans un pilulier en verre qui est placé dans une étuve à 100°C durant quinze minutes pour faire fondre les deux composants et obtenir un milieu réactionnel homogène. La nitroglycérine est ensuite ajoutée au mélange en différentes

proportions et le pilulier est placé dans l'enceinte qui est immédiatement scellée. L'ensemble est placé à l'étuve à une température constante et pour une durée définie. Une série d'expériences réalisées en faisant varier ces deux paramètres a permis d'optimiser les conditions de préparation de ces matériaux. L'ensemble des résultats de cette optimisation est résumé dans le tableau suivant (tableau 6).

Tableau 6 : Optimisation de la synthèse de la matrice polymère chargée en nitroglycérine

Expérience	Pourcentage massique Huile/Nitroglycérine	Température du four (°C)	Temps (h)	Apparence du polymère obtenu
1	60/40	80	24	Polymère liquide de couleur jaune
2	60/40	90	24	Polymère liquide de couleur jaune
3	60/40	100	24	Polymère presque solide présentant une couleur jaunâtre
4	60/40	100	30	Polymère solide de couleur jaune/brun
5	60/40	120	24	Polymère solide de couleur brun foncé présentant des cavités
6	40/60	100	24	Polymère liquide de couleur jaunâtre
7	40/60	100	72	Polymère presque solide de couleur brune
8	40/60	110	24	Polymère liquide de couleur brune

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces différentes expériences :

- Une température trop élevée (expérience 5, $T = 120^{\circ}\text{C}$) conduit à la formation d'un matériau solide dont l'aspect montre qu'il a subi une dégradation.
- Une température trop basse (expériences 1 et 2, $T = 80\text{-}90^{\circ}\text{C}$) induit une polymérisation partielle du produit qui a l'apparence d'un liquide dont la viscosité augmente avec la température de cuisson.
- Un temps trop court (expérience 3, $t = 24\text{h}$) induit la polymérisation partielle de l'huile époxydée. Le matériau obtenu présente une pellicule solide en surface mais demeure liquide dans la masse.
- Une teneur trop importante en nitroglycérine (expériences 6, 7 et 8, 60% en masse) ne permet pas la polymérisation complète du produit, quelles que soient la durée et la température à laquelle la cuisson est réalisée.

Il résulte de ces expériences que les conditions idéales de formation du polymère sont une proportion massique huile/nitroglycérine de 60/40, une température de 100°C pour un temps de cuisson de 30h. Le produit formé présente l'aspect d'un gel (Figure 58).



Figure 58 : Produit polymérisé dans le pilulier (gauche) et son aspect macroscopique (droite)

Ces conditions expérimentales optimisées ont été ensuite utilisées pour préparer l'ensemble des échantillons étudiés dans le cadre de ces travaux.

2. Caractérisation des propriétés des matériaux chargés de nitroglycérine

2.1. Caractérisation chimique, morphologique et structurale

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour mettre en évidence de manière qualitative la présence de nitroglycérine dans les matériaux produits. Le spectre infrarouge de la nitroglycérine pure (Figure 59A) se caractérise par la présence d'une bande forte à 1265 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison N-O de la molécule de nitroglycérine [13]. Cette bande caractéristique a été utilisée pour démontrer la présence de la nitroglycérine dans les différents matériaux.

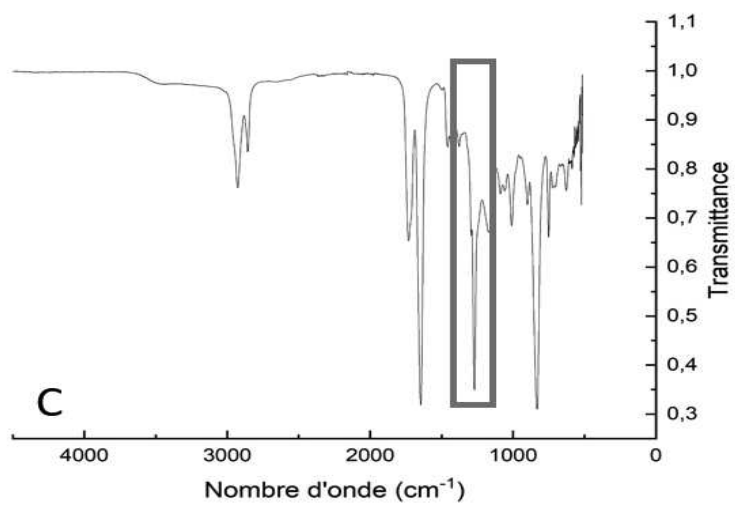
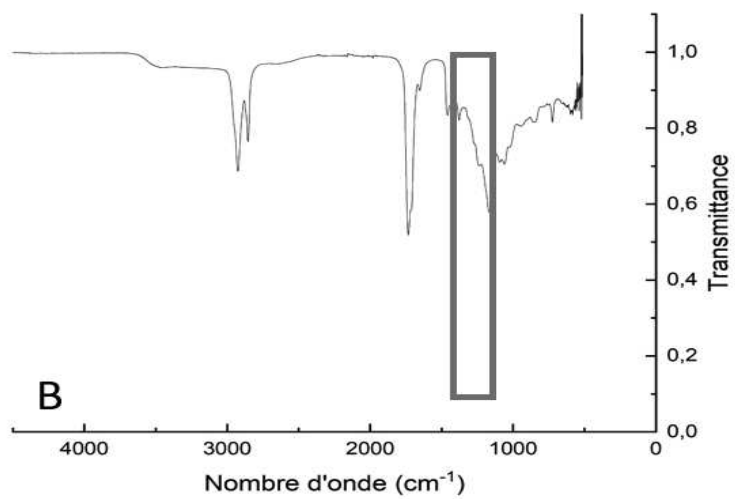
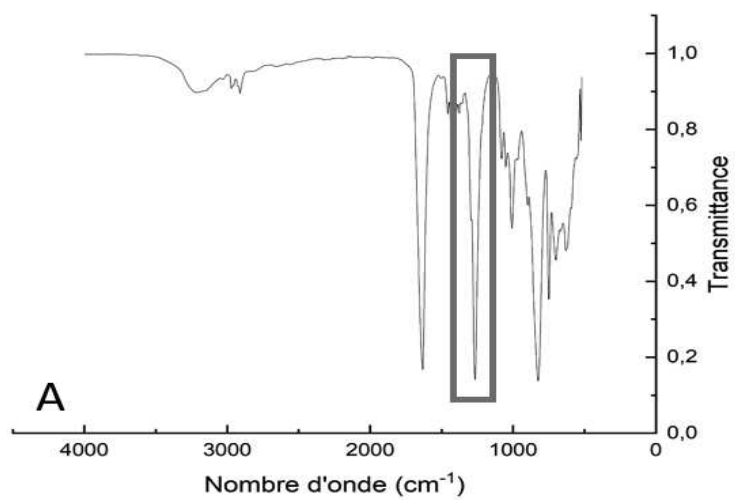


Figure 59 : Spectres IR de la nitroglycérine pure (A), du polymère sans nitroglycérine (B) et du polymère chargé de nitroglycérine (C)

Le spectre infrarouge d'une matrice polyester pure préparée dans les mêmes conditions expérimentales que le matériau contenant de la nitroglycérine, ne comporte pas la bande à 1265 cm^{-1} spécifique de la nitroglycérine (Figure 59B). En revanche, cette bande apparaît clairement sur le spectre infrarouge de la matrice polyester chargée de nitroglycérine (Figure 59C), ce qui montre que le matériau contient bien de la nitroglycérine. L'explosif ne s'est donc ni évaporé, ni dégradé durant la synthèse.

Le spectre infrarouge du polymère (Figure 59B) met en évidence la double liaison N-O (élongation) d'un ester provenant du pontage entre les chaînes polymériques vers 1733 cm^{-1} . Ce pic caractéristique se retrouve également sur le spectre du polymère chargé en nitroglycérine (1730 cm^{-1}).

La bande observée à 1646 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison N-O de la nitroglycérine présente dans la matrice polyester [13]. Dans la nitroglycérine pure, cette bande est observée à un nombre d'onde moins élevé (1633 cm^{-1}) ce qui signifie que la nitroglycérine a une plus forte affinité avec elle-même qu'avec la matrice polyester.

Le microscope électronique à balayage a donné des informations sur la morphologie du matériau produit. En effet, les figures 60A et 60B à des faibles grossissements montrent que la matrice polymère est continue et n'est pas formée par un agrégat de particules, mais que la matière s'arrange sous forme d'une structure stratifiée. Un zoom effectué sur différentes zones permet l'observation de craquelures au niveau du revêtement d'or (Figure 60C). La formation de celles-ci est attribuée à l'évaporation de la nitroglycérine sous l'action conjuguée du vide qui règne dans la chambre du MEB et de l'élévation locale de température provenant de la focalisation du faisceau d'électrons.

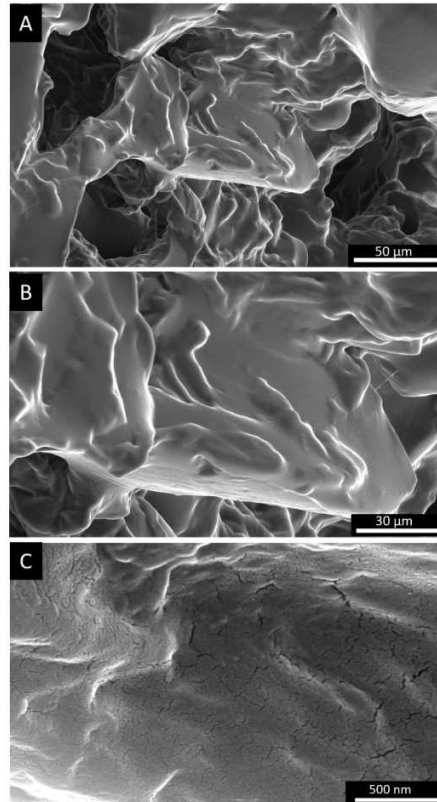


Figure 60 : Images MEB du polymère huile/nitroglycérine 60/40 à différents grossissements (A = x500, B = x1000, C = x50000)

Une étude par spectroscopie EDX a été réalisée ; elle a permis de discriminer les éléments présents dans la matrice solide. La nitroglycérine étant la seule molécule contenant de l'azote, l'analyse a été réalisée sur cet élément. La cartographie de la distribution de l'azote et donc de la nitroglycérine dans le matériau a été effectuée (Figure 61).

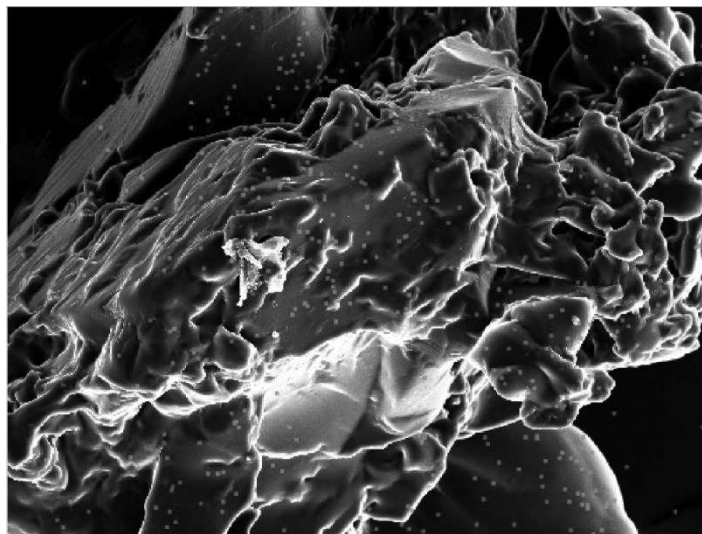


Figure 61 : Cartographie de l'azote dont la présence est matérialisée par des points rouges, effectuée sur un polymère chargé en nitroglycérine (Huile/Nitroglycérine 60/40).

L'azote est réparti sur toute la surface du produit de manière uniforme, ce qui montre que la nitroglycérine est distribuée de manière régulière au sein du matériau.

En conclusion, la nitroglycérine est bien présente dans la matrice polyester obtenue en polymérisant l'huile de tournesol époxydée et régulièrement répartie dans cette dernière.

2.2. Etude des propriétés thermiques

La teneur massique en nitroglycérine des matériaux composites a été déterminée par analyse thermogravimétrique (Figure 62A). Les courbes d'ATG de ces matériaux présentent trois pertes de masse distinctes alors que celle du polymère non chargé en nitroglycérine en présente seulement deux.

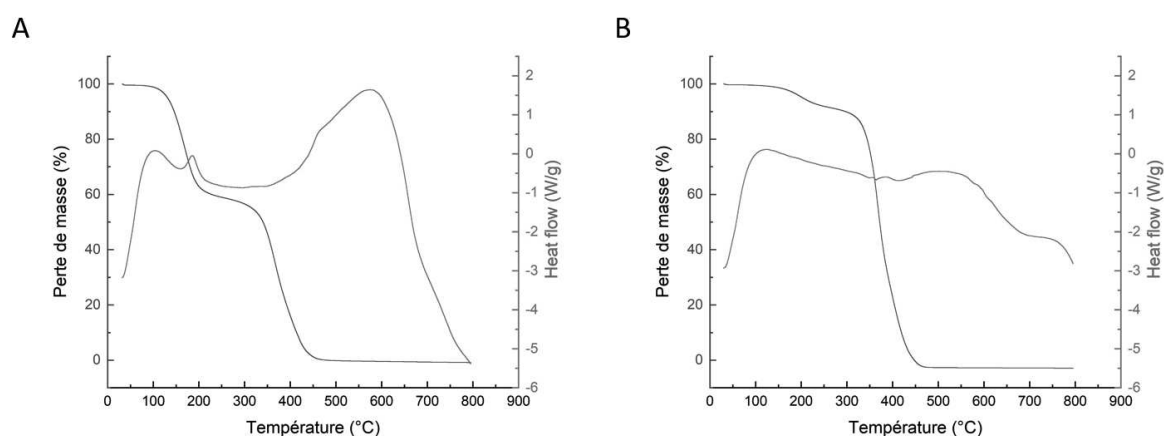


Figure 62 : Courbes d'ATG (en noir) et d'ATD (en rouge) du polymère chargé en nitroglycérine (Huile/Nitroglycérine 60/40) (A) et du polymère non chargé en nitroglycérine (B)

La première perte de masse observée ($\approx 38\%$) est produite par l'évaporation de la nitroglycérine qui devient notable lorsque la température dépasse les 100°C . Cette évaporation justifie l'utilisation d'un autoclave fermé pour la synthèse de la matrice, car cela permet d'éviter l'évaporation de la nitroglycérine. L'évolution de la courbe de DTA entre 100 et 200°C montre que la perte de masse est essentiellement provoquée par l'évaporation de la nitroglycérine mais que la décomposition de la nitroglycérine ne se produit qu'au-dessus de 160°C (exotherme), ce qui est en adéquation avec ce qui est rapporté dans la littérature [3]. La décomposition de la nitroglycérine se fait au fur et à mesure et non « d'un seul coup » comme le montre la largeur de l'exotherme (12 min). Cela confirme que la nitroglycérine se dégrade par pyrolyse et non par explosion.

La deuxième perte de masse ($\approx 6\%$) est attribuée à l'évaporation de l'acide glutarique libre.

La deuxième perte de masse est attribuée à l'évaporation des substances produites par la dégradation thermique de la matrice élastomère. L'expérience étant conduite sous atmosphère neutre (argon), l'absence de résidus solides montre que la matière n'a pas subi de carbonisation. La décomposition de la matrice se produit en l'absence de nitroglycérine puisque cette dernière s'est évaporée lors de la première perte de masse.

Dans un second temps, une étude de calorimétrie différentielle à balayage a été menée. La première étape consiste à réaliser l'analyse sur la nitroglycérine pure afin d'avoir une référence (Figure 63).

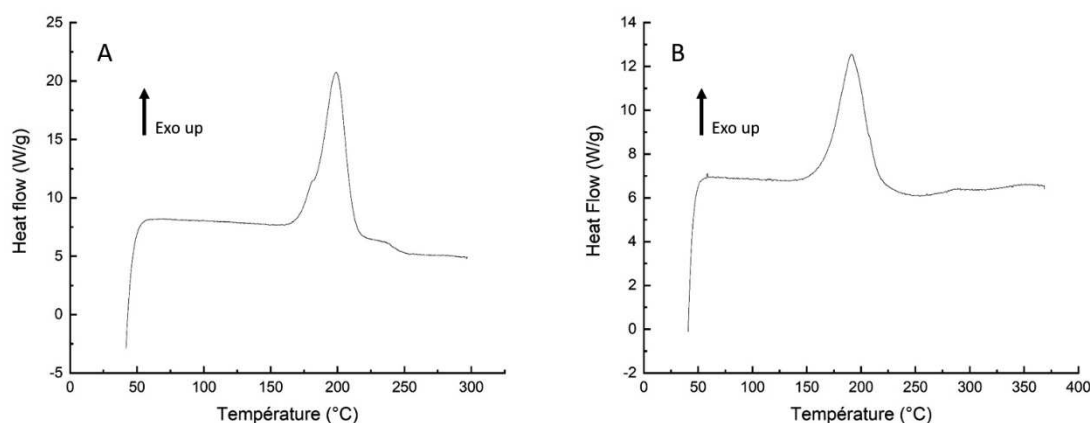


Figure 63 : DSC de la nitroglycérine pure (A) et du polymère chargé en nitroglycérine (Huile/Nitroglycérine 60/40) (B)

Dans le cas de la DSC, l'analyse est effectuée dans un creuset scellé revêtu d'une couche d'or qui assure l'étanchéité du sertissage et une bonne inertie chimique de la surface interne du creuset vis-à-vis de l'échantillon. Dans ces conditions expérimentales, la nitroglycérine ne s'évapore pas mais se décompose lentement. L'enthalpie de cette décomposition est de 3,6 kJ/g ce qui est bien inférieur à la chaleur d'explosion de la nitroglycérine 6,7 kJ/g [4]. Cette différence s'explique par la décomposition lente et incomplète de la nitroglycérine dans le cas du creuset fermé. La température à laquelle cette décomposition débute est de 180,8°C (Figure 62A).

En comparaison, le polymère chargé en nitroglycérine se décompose aussi en une seule étape, mais la température de début de décomposition est inférieure à celle de la nitroglycérine pure (165°C). L'enthalpie mesurée avoisine 2,3 kJ/g. La diminution n'est pas proportionnelle à la teneur en nitroglycérine, elle est ici supérieure à la valeur qui serait attendue ($\approx 1,4$ kJ/g), ce qui montre que les produits de dégradation de la nitroglycérine oxydent partiellement la matrice carbonée.

En parallèle, une étude en mode isotherme a été réalisée. Pour cela, le produit a été analysé par analyse thermogravimétrique à différentes températures (80, 90, 100 et 110°C). La perte de masse

de nitroglycérine est étudiée selon la méthode décrite dans le chapitre 3 (section 2.3.1). L'ensemble des modèles cinétiques a été tracé afin d'obtenir les différentes valeurs de k . Les modèles pour l'isotherme 110°C ont été représentés sur la figure 64A. La courbe de $\log(k)$ en fonction de la valeur de l'inverse de la température nécessaire pour le calcul de l'énergie de désorption de la nitroglycérine a été représentée sur la figure 64B.

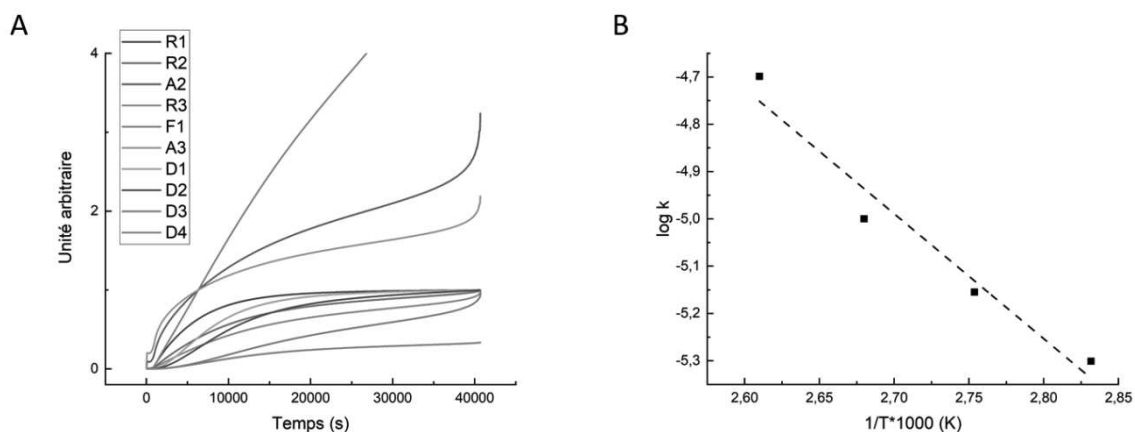


Figure 64 : Faisceau des courbes modèles pour le produit huile/nitroglycérine pour une isotherme à 110°C (A), $\log(k)$ en fonction de $1/T \cdot 1000$ (B)

Le modèle cinétique qui décrit cette désorption est un modèle D3 correspondant à une diffusion tridimensionnelle décrite par l'équation de Jander.

L'énergie d'activation de la désorption de la nitroglycérine présente dans la matrice polymère est de 12,1 kcal/mol. Cette valeur est relativement faible et peut être expliquée par le fait que la nitroglycérine a plus d'affinité avec elle-même qu'avec la matrice polymère.

La durée de désorption de la nitroglycérine dans cette matrice est de 28,5 jours à 20°C. Elle est inférieure à celle mesurée pour la nitroglycérine pure dans les mêmes conditions expérimentales qui est de 54 jours. Ainsi cela confirme que la nitroglycérine a plus d'affinité avec elle-même qu'avec la matrice hôte.

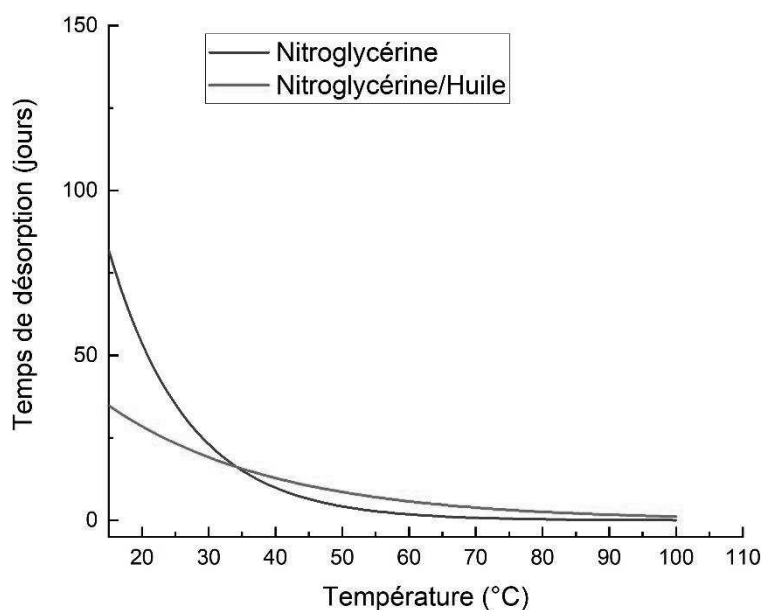


Figure 65 : Temps de désorption de la nitroglycérine pure (noire) et du produit huile/nitroglycérine polymérisé (rouge)

2.3. Etude des propriétés réactives

2.3.1. Sensibilités

Le matériau produit, qui contient de la nitroglycérine à une teneur massique relativement élevée (40 %) est considéré comme un matériau énergétique. La manipulation des matériaux énergétiques demande de connaître leurs sensibilités, afin de les mettre en œuvre de manière sûre et en conformité avec la réglementation. Ce chapitre s'intéresse principalement à la sensibilité à l'impact de la matrice polymère chargée de nitroglycérine. Comme les seuils de sensibilité de la nitroglycérine pure au frottement et à l'ESD sont élevés (respectivement 360 N ; 799 mJ), les expériences n'ont porté que sur l'étude des seuils de sensibilité à l'impact.

Le seuil de sensibilité à l'impact de la nitroglycérine pure à l'état liquide est inférieur à 0,25 J (Tableau 7).

Les seuils de sensibilités à l'impact du matériau à différents stades de la polymérisation ont été étudiés afin d'évaluer l'effet de la polymérisation (partielle et complète) sur cette propriété.

Dans un premier temps, un mélange simple de l'huile de tournesol époxydée et de nitroglycérine a été testé. Pour cela l'huile figée a d'abord été fondue au bain-marie à 66°C, avant d'ajouter la

nitroglycérine. Ce mélange présente une sensibilité de 2,75 J à l'impact. Cette désensibilisation est attribuée à la dilution de la nitroglycérine dans l'huile qui est un liquide inerte. La proportion de nitroglycérine présente dans ce mélange influence la sensibilité (Tableau 7)

Tableau 7 : Seuils de sensibilité à l'impact de différents mélange huile/nitroglycérine

	Huile/NG 20/80	Huile/NG 40/60	Huile/NG 60/40
Seuil de sensibilité à l'impact (J)	0,25	0,375	2,75

Afin d'étudier le milieu utilisé pour la polymérisation, un test de sensibilité à l'impact a été réalisé sur un mélange huile/nitroglycérine/acide glutarique (HE/NG/AG). Dans un premier temps, l'huile figée ainsi que l'acide glutarique ont été mélangés et fondus à 100°C, avant d'ajouter la nitroglycérine. Les proportions massiques des constituants de ce mélange sont respectivement 52,2 % d'huile de tournesol époxydée, 34,8 % de nitroglycérine et 13,0 % d'acide glutarique. Ce mélange présente un seuil de sensibilité à l'impact de 2,25 J. La sensibilisation observée par rapport au mélange binaire HE/NG est attribuée à la présence d'acide glutarique, qui catalyse la réaction de la nitroglycérine [5].

Lorsque ce même mélange est traité thermiquement à 100°C durant 15 h une polymérisation partielle de l'huile époxydée est observée. Le matériau obtenu étant un liquide très visqueux, la méthode de test d'impact a dû être adaptée. La prise d'essai définie par un volume (40 µL) a été convertie en masse afin de reproduire le plus précisément possible les tests. Le seuil de sensibilité de ce mélange est de 12,5 J. Cette désensibilisation importante montre l'influence qu'a la polymérisation sur la nitroglycérine présente dans le milieu. La formation de structures réticulées autour des molécules de nitroglycérine réduit leur mobilité et limite la formation d'interactions à longue distance avec les autres molécules de nitroglycérine.

Enfin, après polymérisation complète du mélange, le seuil de sensibilité à l'impact atteint 15 J. Cela s'explique par la capacité de la matrice à absorber le choc induit par la chute du mouton par une déformation élastique du polymère qui protège la nitroglycérine. Quand l'énergie apportée au matériau est plus importante (> 15 J), la déformation élastique n'absorbe plus suffisamment l'énergie ce qui provoque la réaction de la nitroglycérine contenue dans la matrice. A la différence de la nitroglycérine pure, la nitroglycérine contenue dans la matrice élastomère se décompose sans produire d'explosion. La nitroglycérine piégée dans le polymère ne réagit donc pas en masse sous l'impact du mouton. Cela confirme que l'explosif est bien réparti dans le volume du polymère et que les domaines d'inclusion de la nitroglycérine sont discontinus et de petite taille.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau suivant (tableau 8) :

Tableau 8 : Sensibilités à l'impact (NG=nitroglycérine, HE=Huile de tournesol époxydée, AG=Acide glutarique)

	NG pure	HE/NG (60/40)	HE/NG/AG (52/35/13)	HE/NG/AG (partiellement polymérisé)	HE/NG/AG (polymérisé)
Impact (J)	< 0,25	2,75	2,25	12,5	15

La nitroglycérine stabilisée dans une matrice élastomère est fortement désensibilisée à l'impact.

La désensibilisation importante du mélange ternaire HE/NG/AG par la polymérisation partielle de l'huile époxydée ouvre d'intéressantes perspectives d'application. Les structures oligomérisées mélangées avec la nitroglycérine ne peuvent pas s'évaporer ce qui revient à flegmatiser la nitroglycérine avec un liquide très peu volatil. La seule évolution possible de ce système est l'évaporation de la nitroglycérine, qui entraîne un appauvrissement du liquide en nitroglycérine et une désensibilisation encore plus marquée à l'impact. Ces matériaux pourraient servir à stocker de la nitroglycérine sous la forme d'un liquide ayant une teneur élevée en explosif, particulièrement sûr à manipuler. Un concept similaire avait été breveté par Voigt [6] qui proposait de dissoudre différentes matières époxydées à faibles teneurs massiques ($\approx 0,25$ à 5 %) dans la nitroglycérine pour la stabiliser tant d'un point de vue chimique que d'un point de vue physique.

2.3.2. Tests de combustion

La combustion d'une matrice élastomère chargée en nitroglycérine (40 %) a été comparée à celle d'une matrice élastomère préparée sans explosif, dans des conditions expérimentales identiques par ailleurs.

Ces expériences de combustion ont été réalisées dans un caisson de détonation. Le matériau testé est placé sur une grille qui est assujettie au support coulissant décrit au chapitre 2 (section 5). Une torche à gaz est placée de sorte que le déplacement du support coulissant amène la grille sur laquelle se trouve l'échantillon directement au-dessus de la flamme, afin d'activer la combustion. La torche à gaz est éteinte après l'ignition du matériau pour éviter toute interférence entre les deux combustions. Ces combustions ont été répétées deux fois chacune.

La combustion de la matrice élastomère s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'exposition du matériau à la flamme provoque une dégradation de sa surface, qui se recouvre d'une

couche liquide. Le cœur du matériau demeure solide, mais sa couleur évolue de l'orange au brun. Le changement de coloration, qui avait été corrélé à la dégradation du matériau dans l'étude portant sur l'optimisation des conditions de synthèse, montre que la chaleur diffuse dans le matériau, mais qu'elle n'y produit pas une dégradation aussi avancée qu'en surface. Après un temps d'induction, les gaz produits par l'évaporation/dégradation du film de liquide s'enflamment. Leur réaction avec l'oxygène de l'air détermine une combustion auto-entretenu qui se poursuit jusqu'à la consommation totale du matériau combustible, environ 65 s dans le cas de l'expérience présentée (Figure 66a). La flamme produite conserve une forme similaire pendant toute la durée de la combustion, elle est de type laminaire. Lors du développement de la combustion, la masse de l'échantillon prend l'apparence d'un magma effervescent de couleur brune, à la surface duquel se forment, par endroits, des zones de matière carbonisée. La quasi-totalité du matériau se consume dans le processus, à l'exception d'une petite fraction de résidus carbonés. La fraction de matière carbonisée est très faible, ce qui signifie que la température à la surface de l'échantillon n'atteint pas des valeurs très élevées. Cela s'explique par le refroidissement produit à la surface du matériau par l'évaporation de la matière combustible, et par le fait que la zone de réaction la plus chaude, dans laquelle les vapeurs organiques sont mieux mélangées à l'oxygène de l'air, se situe à une certaine distance du matériau.

La combustion de la matrice élastomère chargée de nitroglycérine est très différente de celle de l'élastomère seul. Sous l'action de la flamme, la surface du matériau fond, bout, puis se carbonise. La carbonisation est attribuée à la décomposition exothermique de la nitroglycérine, qui se produit dans la matière fondue à la surface du matériau. Une combustion auto-entretenu est observée après l'inflammation des gaz émis par la dégradation du matériau. La flamme produite, qui se caractérise par une grande instabilité et une forme très irrégulière. Une flamme de type turbulent est observée jusqu'à ce que toute la masse du matériau ait été carbonisée. A ce stade seulement, la flamme redevient laminaire. Ces observations montrent que la nitroglycérine contenue dans la matrice élastomère réagit progressivement, jusqu'à la dégradation complète de la structure organique par la carbonisation. La quantité de résidus carbonés produits par la combustion de ce matériau est plus importante que celle qui est formée par la combustion de l'élastomère seul. Ce résultat pourrait paraître surprenant dans la mesure où la nitroglycérine, qui renferme un excès d'oxygène (+ 3.5%), forme avec l'élastomère une composition plus oxygénée que l'élastomère seul, mais néanmoins très sur-carbonée. La chaleur apportée par la réaction de la nitroglycérine dans le matériau provoque la pyrolyse d'une partie de la matrice organique, ce qui diminue la proportion de la matière évaporée qui s'oxyde dans la flamme. L'hypothèse de la formation d'oxydes d'azote (NO_x) réagissant avec les espèces gazeuses carbonées (postcombustion) pourrait expliquer la turbulence de la flamme. Enfin,

la combustion du matériau à base de nitroglycérine a une durée plus courte (≈ 26 s) que celle du matériau n'en contenant pas, ce qui montre que l'explosif accélère la combustion du matériau.

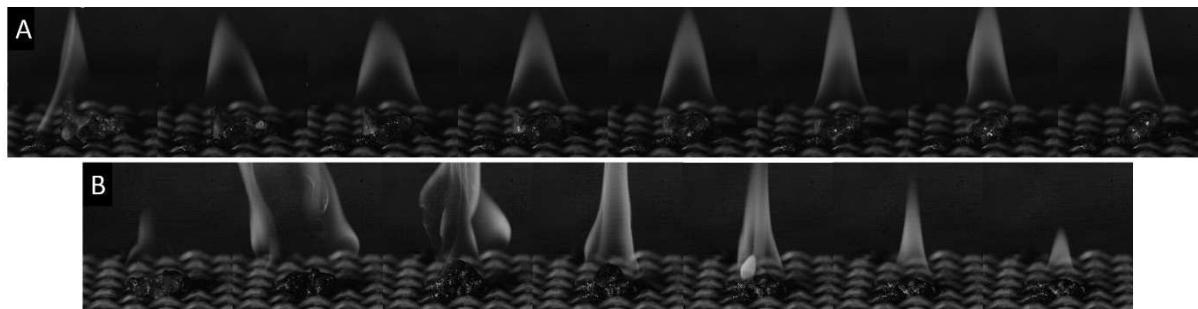


Figure 66 : Combustion de l'élastomère sans nitroglycérine (A, 6s entre chaque image) et chargé en nitroglycérine (B, 4s entre chaque image)

2.3.3. Tests de détonation

Les tests de détonique ont été réalisés dans un caisson conçu pour résister à la détonation d'une charge de 3g équivalent TNT, équipé d'un hublot en verre feuilleté par lequel les enregistrements sont réalisés. Les tirs sont observés au moyen d'une caméra rapide avec une cadence d'enregistrement de 600 000 images par seconde.

Des détonateurs de type MI-R0, commercialisés par la société Davey-Bickford contenant 0,8 g de pentrite (lot DEL – 17 – 07497) ont été utilisés comme moyen d'initiation de la détonation.

2.3.3.1. Etude de la détonation de la nitroglycérine pure

Bien que la nitroglycérine ait fait l'objet de nombreuses recherches depuis sa découverte, l'observation de sa détonation par vidéo ultrarapide n'a jamais été rapportée. Pour réaliser ce test, l'explosif a été chargé au moyen d'une pipette Pasteur dans un tube transparent de PMMA, ayant un diamètre de 3 mm et une longueur de 75 mm, dont l'une des extrémités avait été préalablement obstruée avec un ruban adhésif. Le tir est alors réalisé dans les quinze minutes qui suivent le chargement, afin d'éviter un contact prolongé entre la nitroglycérine et le PMMA, qui conduirait à la formation de fissures dans les parois du tube. Cette incompatibilité physique, de même nature que celle qui existe entre l'acétone et le PMMA (solvatation), se manifeste toutefois moins rapidement, en raison de la viscosité bien plus élevée de la nitroglycérine à température ambiante.

Les images de la propagation du front de détonation de la nitroglycérine, qui ont été enregistrées par vidéo ultrarapide, sont présentées à la figure 67a. La perforation de la plaque témoin d'acier sous-jacente (Figure 67b) confirme de manière qualitative que le phénomène observé est bien une détonation. La représentation de la distance parcourue par le front de réaction en fonction du temps, a permis de déterminer la vitesse de détonation de la nitroglycérine, qui correspond à la pente de la droite obtenue (Figure 67c). La valeur mesurée, 7,48 km/s à une densité de 1,56 g/cm³, est du même ordre que celle qui est rapportée par Meyer *et al.*, 7,60 km/s à une densité de 1,59 g/cm³ [4]. Ce résultat montre en outre, que le diamètre critique de la nitroglycérine est inférieur à 3 mm. La vitesse de détonation de la nitroglycérine, qui est déterminée par extrapolation de la courbe représentant la vitesse de détonation en fonction de l'inverse du diamètre de la charge publiée par Kozak [7], est égale à 7,07 km/s, valeur inférieure à celle qui a été mesurée expérimentalement dans cette étude.

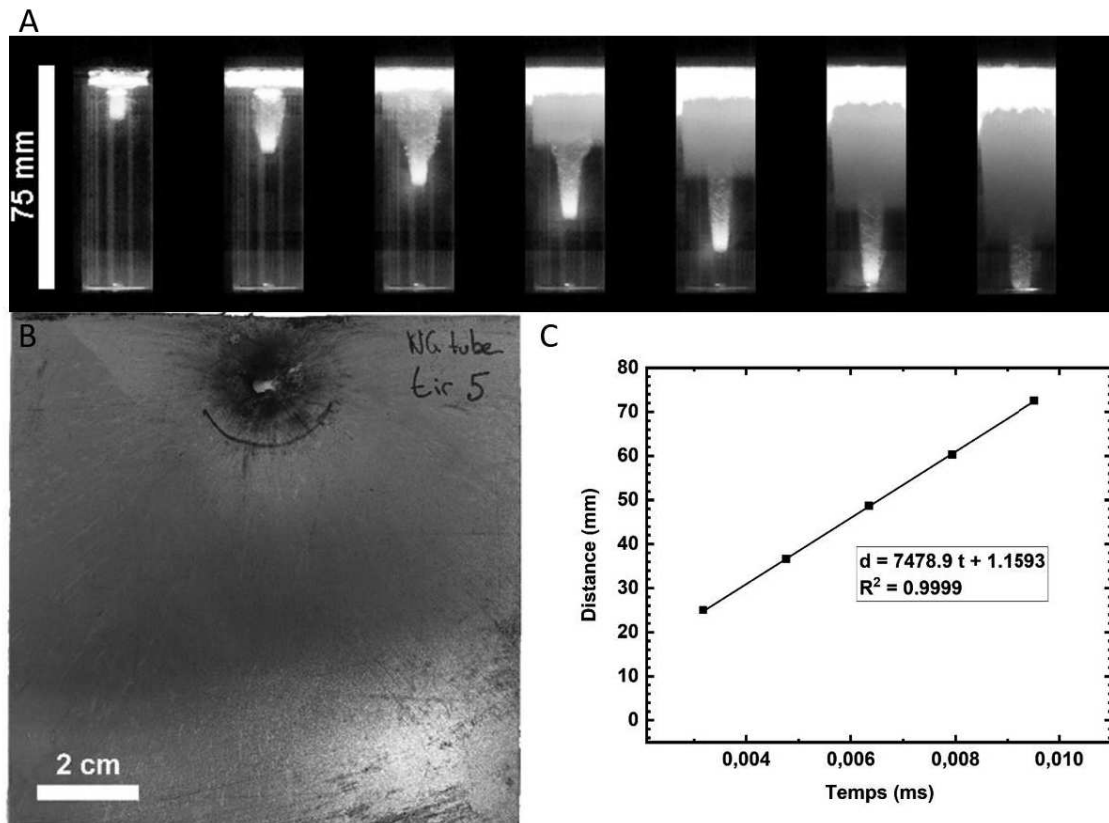


Figure 67 : Détonation de la nitroglycérine dans un tube en PMMA (A), photo de la plaque d'intentation posée en dessous du dispositif (B) et calcul de la vitesse de détonation de la nitroglycérine (C)

2.3.3.2. Etude de la combustion de la matrice polymère chargée en nitroglycérine

La détonabilité d'une matrice élastomère contenant 40 % en masse de nitroglycérine, a été étudiée sur un échantillon de 1,53 g de matériau, élaboré dans un pilulier de verre ayant un diamètre de 6,4 mm et une hauteur de 40 mm (Figure 68a). Le choix de la nature du contenant a été dicté par l'incompatibilité physique de la nitroglycérine avec le PMMA dans les conditions utilisées pour la synthèse du matériau (30h à 100°C). Les dimensions du contenant ont été choisies de manière à avoir un diamètre aussi grand que possible et une longueur suffisante pour pouvoir mesurer la vitesse de détonation, tout en ne dépassant pas le timbrage du caisson dans lequel ont été effectuées les expériences. Le détonateur est placé du côté ouvert du tube, au contact de l'échantillon. L'extrémité fermée du tube est placée sur une plaque témoin d'acier. Un dispositif pare-éclats est placé autour de l'extrémité du détonateur, afin de limiter l'émission de shrapnels et la détérioration du hublot d'observation (Figure 68b). L'explosion du tube chargé ne perce pas la plaque témoin (Figure 68c) : le phénomène observé n'est donc pas une détonation mais une simple déflagration. L'analyse de l'enregistrement obtenu par vidéo ultrarapide, montre effectivement que la détonation produite par le dispositif d'initiation n'est pas transmise à la matrice élastomère chargée de nitroglycérine. L'onde de choc produite par le détonateur parcourt les parois du tube de verre à une vitesse estimée à environ 5 km/s, qui correspond à la vitesse de propagation du son dans le verre (5,3 km/s [8]). La fragmentation du verre se produit lorsque l'onde de choc atteint l'extrémité du tube qui repose sur la plaque témoin, zone de changement d'impédance acoustique. La déflagration de la charge, qui n'est observée que dans la partie supérieure du tube, est ensuite stoppée par la dispersion du matériau se trouvant dans la partie inférieure du tube. En conclusion, le matériau étudié ne détone pas en masse dans les conditions expérimentales mises en œuvre, ce qui démontre le fort effet d'insensibilisation de la nitroglycérine par la matrice élastomère. Le diamètre critique des dynamites avoisinant 20 mm [9], l'étude de charges de masses dix à cent fois plus importantes serait nécessaire pour déterminer si la non-détonabilité du matériau découle ou non, du trop petit diamètre de la charge testée.

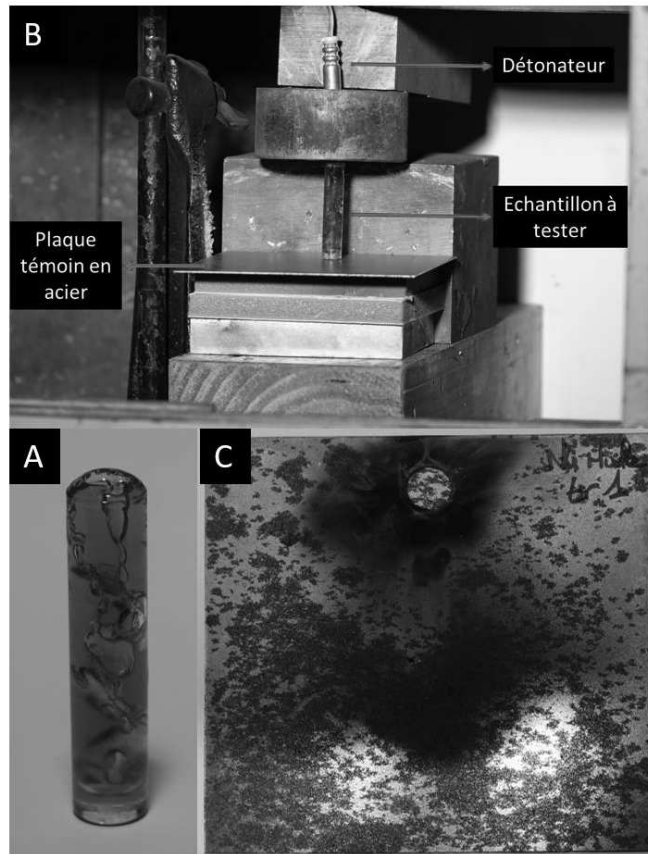


Figure 68 : Tube rempli du polymère chargé en nitroglycérine (A), dispositif de tir de ce tube (B) et résultat sur la plaque témoin (C)

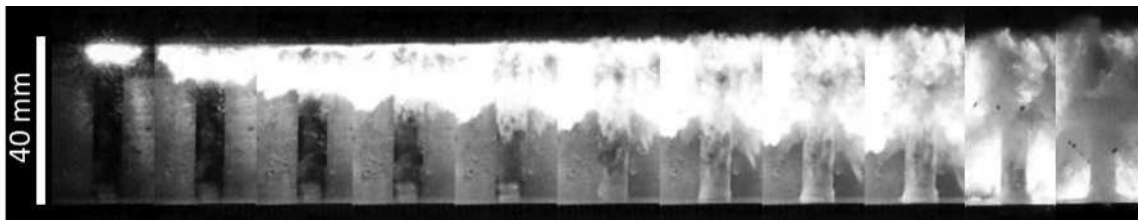


Figure 69 Déflagration de la matrice chargée en nitroglycérine dans un tube en verre (caméra rapide à 610 000 images/seconde)

2.4. L'intégration d'un matériau dans une munition expérimentale de 9 mm

Comme le matériau produit n'est pas détonant, et que sa combustion produit des espèces gazeuses, son utilisation à des fins de propulsion a été étudiée, en l'intégrant comme charge propulsive dans une munition expérimentale de 9mm.

La munition de base utilisée est une 9 mm Geco full metal jacket. Cette munition possède un projectile de 8 g animé d'une vitesse de 360 m/s. La charge propulsive (0,5 g) est constituée d'une poudre à base de nitrocellulose. Enfin, l'allumage est réalisé grâce à une amorce garnie d'une composition (20-30 mg) à base de de tetrazène, diazole, peroxyde de zinc et de nitrocellulose.

Dans un premier temps, la cartouche a été démontée afin de retirer la poudre propulsive de l'étui et d'en extraire l'amorce. Le trou de l'amorce a ensuite été obstrué afin d'assurer l'étanchéité de la douille. Le mélange (60/40 Huile/Nitroglycérine) permettant la synthèse du polymère chargé en nitroglycérine a été préparé dans un pilulier puis coulé directement dans l'étui de la cartouche. Cette dernière a ensuite été disposée dans l'enceinte hermétique qui a été placée dans l'étuve à 100°C pour une durée de 30 h. A l'issue de la synthèse, le polymère est parfaitement solide et adhère fortement aux parois de l'étui (Figure 71A). L'étui chargé a été ensuite réamorcé puis réassemblé avec le projectile. Lors des deux expériences réalisées, les cartouches contenaient respectivement 0,4861 g et 0,4327 g. L'arme utilisée pour réaliser les tirs est un fusil Baïkal IJ18 chamberé en 12/76 dans lequel un insert réducteur Lothar-Walther rayé chamberé en 9x19mm est placé (Figure 70).



Figure 70 : Baïkal IJ18 et son insert réducteur

La percussion de l'amorce n'a pas activé la déflagration de la nitroglycérine contenue dans la matrice polymère. La cartouche a ensuite été démontée afin d'observer les effets produits par la réaction de l'amorce sur le chargement.

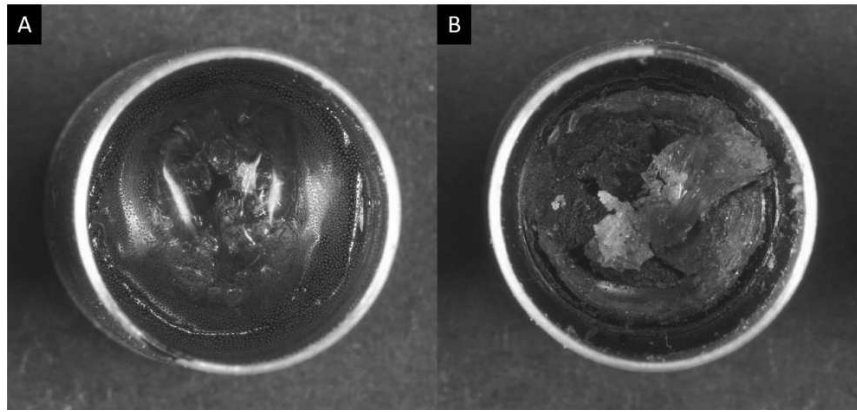


Figure 71 : Etui chargé d'une matrice polymère contenant de la nitroglycérine (60/40 huile/nitroglycérine) avant tir (A) et après tir (B)

La figure 71B montre l'état de la matrice polymère chargée en nitroglycérine (60/40 huile/nitroglycérine) qui a été soumise à l'explosion de l'amorce. Le centre de la charge est fissuré par les gaz produits par la réaction de l'amorce mais la combustion de la charge propulsive n'a pas été activée. La conclusion de ces premières expériences est que la durée de l'allumage est trop courte pour activer l'ignition de la matrice polymère chargée en nitroglycérine.

Dans un second temps, un test a été réalisé avec un chargement de matrice en polymère chargée en nitroglycérine (60/40 Huile/Nitroglycérine) préalablement découpée à l'aide d'un emporte-pièce de diamètre 3mm. Le but de ce test était d'augmenter la surface de contact entre les gaz et les particules chaudes produits par l'explosion de l'amorce et le matériau à base de nitroglycérine. La masse de matériau introduite dans l'étui (0,2035 g) occupe un volume similaire à celui de la charge monolithique. La porosité intergranulaire est d'environ 50 %. (Figure 72A)

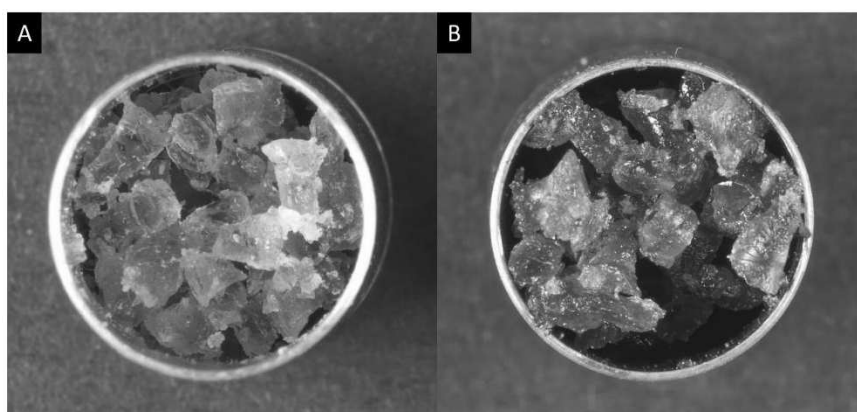


Figure 72 : Etui chargé d'une matrice polymère contenant de la nitroglycérine (60/40 huile/nitroglycérine) avant tir (A) et après tir (B)

La figure 72B montre l'aspect du chargement granulaire après le tir : la combustion de la charge n'est pas activée malgré l'augmentation de la surface de contact avec les produits de l'explosion de

l'amorce. Cette expérience confirme que la durée de l'allumage produite par l'amorce est trop courte pour permettre la mise à feu du chargement.

Enfin, une expérience a été réalisée en enrobant la matrice chargée en nitroglycérine (60/40 huile/nitroglycérine) par une nanothermite $\text{WO}_3\text{-Al}$ ($\Phi = 1,4$). Afin de réaliser cet enrobage, la nanothermite ($\approx 0,37$ g) a été placée dans un pilulier en verre contenant des grains de matrice chargée en nitroglycérine. Le mélange a été homogénéisé à l'aide d'un vortex trois fois durant une minute. Les grains de matrice chargée en nitroglycérine enrobés de nanothermite ont ensuite été chargés dans un étui ($\approx 0,2189$ g).

L'explosion de l'amorce active la réaction de la nanothermite recouvrant les grains de la matrice chargée en nitroglycérine, sans que la combustion de cette dernière soit activée. Ce résultat illustre la faible sensibilité à l'allumage de la matrice chargée en nitroglycérine par rapport à une poudre propulsive classique qui s'enflamme très rapidement et peut même transiter en détonation dans des conditions similaires [10].

3. Conclusion

Le procédé traditionnel de préparation des dynamites consiste à imprégner un solide poreux comme de la terre d'infusoire ou du charbon actif par de la nitroglycérine, afin de la rendre moins sensible à l'impact. Une approche originale, qui consiste à synthétiser une matrice élastomère pour piéger la nitroglycérine à partir d'une solution de cet explosif dans le liquide servant de précurseur à cette matrice, a été décrite dans ce chapitre. Le procédé de polymérisation, qui consiste à époxyder une huile d'origine végétale, puis à la faire réagir avec un acide dicarboxylique pour former une matrice polyester, a été développé à l'université de Rennes [1].

L'optimisation du procédé de préparation a montré que la formation d'un matériau solide n'est possible qu'avec des solutions dont la concentration massique en nitroglycérine ne dépasse pas 40 % (seuil de percolation) [11] [12]. La nitroglycérine, qui ne subit pas de dégradation chimique dans le procédé, est régulièrement répartie dans la masse du polymère. Les matériaux obtenus ne sont pas stables physiquement, puisqu'ils tendent à s'appauvrir lentement en nitroglycérine au cours du temps, par un mécanisme dans lequel l'explosif migre du cœur à la surface de l'échantillon par un processus de diffusion tridimensionnelle, entretenu par l'évaporation de la nitroglycérine.

La polymérisation, même partielle, de l'huile époxydée induit une forte désensibilisation à l'impact de la nitroglycérine, ce qui démontre l'intérêt du procédé de ce point de vue.

La matrice polyester pure ou chargée de nitroglycérine est combustible. La combustion auto-entretenue dans l'air du polymère produit une flamme laminaire, qui est alimentée par l'évaporation de la masse organique. La combustion de la matrice polyester chargée de nitroglycérine s'accompagne d'une flamme turbulente produite par la réaction des vapeurs de l'explosif, qui provoque la pyrolyse de la surface du matériau en ignition.

Sous l'action du choc produit par un détonateur, le matériau nitroglycérine/polyester ne détone pas, mais subit une simple déflagration, ce qui démontre que la nitroglycérine qu'il contient est désensibilisée à la détonation. L'utilisation d'un matériau nitroglycérine/polyester sous forme monolithique ou de grains cylindriques, en tant que charge propulsive dans une munition de pistolet (9 mm), n'a pas permis de mettre en mouvement le projectile, car la combustion du matériau n'a pas été activée par l'explosion de l'amorce.

En conclusion, l'inclusion de la nitroglycérine dans la matrice polyester désensibilise l'explosif aux différentes formes de sollicitations, de manière très efficace. La perte des propriétés réactives qui en est le corollaire, ne permet pas d'utiliser le potentiel énergétique de ce matériau. Deux voies d'optimisation peuvent être envisagées : l'augmentation de la teneur en nitroglycérine du matériau ou l'incorporation dans la matrice organique d'un oxydant sous forme particulaire. La première voie d'optimisation est incompatible avec le procédé développé, car une proportion trop importante en nitroglycérine empêche la polymérisation de la matrice hôte. La seconde voie est plus prometteuse, car la dispersion dans la matrice polyester d'une phase oxydante, tel qu'un perchlorate, un dinitraminure ou un peroxyde inorganique, sous forme de poudre submicronisée, relèverait de manière significative la réactivité de ce matériau en rapprochant sa balance en oxygène de l'équilibre.

Bibliographie :

- [1] J.-L. Audic, L. Lemiègre, et Y.-M. Corre, « Thermal and mechanical properties of a polyhydroxyalkanoate plasticized with biobased epoxidized broccoli oil », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n° 6, 2014.
- [2] M. Gobin, P. Loulergue, J.-L. Audic, et L. Lemiègre, « Synthesis and characterisation of bio-based polyester materials from vegetable oil and short to long chain dicarboxylic acids », *Industrial Crops and Products*, vol. 70, p. 213-220, 2015.
- [3] C. E. Waring et G. Krastins, « Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of nitroglycerin », *J. Phys. Chem.*, vol. 74, n° 5, p. 999-1006, mars 1970.
- [4] R. Meyer, J. Köhler, et A. Homburg, *Explosives*, 6ème éd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [5] E. F. McNiff, P. S. K. Yap, et H.-L. Fung, « Nitroglycerin », vol. 9, K. Florey, Éd. Academic Press, 1981, p. 519-541.
- [6] W. H. Voigt, « Storage stable nitroglycerin », 4,514,341, 1985.
- [7] G. D. Kozak, « Measurement and calculation of the ideal detonation velocity for liquid nitrocompounds », *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 34, n° 5, p. 581-586, sept. 1998.
- [8] G. Nexer, « La célérité ou vitesse de propagation du son », 2012.
- [9] B. Filder, « Explosive characteristics and performances », 2009.
- [10] J.-E. Berthe, M. Comet, F. Schnell, Y. Suma, et D. Spitzer, « Propellants Reactivity Enhancement with Nanothermites », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 41, n° 6, p. 994-998, 2016.
- [11] A. Oleinikova et I. Brovchenko, « Percolation Threshold of Water in Ideal Binary Mixture », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 223, n° 9, p. 1023–1033, 2009.
- [12] O. Gereben et L. Pusztai, « Cluster formation and percolation in ethanol-water mixtures », *Chemical Physics*, vol. 496, p. 1-8, 2017.
- [13] A. E. Contini, N. Flood, D. McAteer, N. Mai, et J. Akhavan, « Low hazard small-scale synthesis and chemical analysis of high purity nitroglycerine (NG) », *RSC Adv*, vol. 5, n° 106, p. 87228-87232, 2015, doi: 10.1039/C5RA17951C.
- [14] S. Nicolas, T. Richard, J. Dourdan, L. Lemiègre, et J.-L. Audic, « Shape memory epoxy vitrimers based on waste frying sunflower oil », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, n° 36, p. 50904, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/app.50904>.

Conclusion générale

Les recherches réalisées dans le cadre de cette thèse, ont porté sur l'étude de deux procédés innovants de stabilisation de la nitroglycérine sous forme solide, qui consistent à former des matériaux, pulvérulents ou monolithiques, par une approche ascendante.

Le premier procédé repose sur l'affinité de la nitroglycérine pour certaines molécules contenant des groupes fonctionnels aminés, des cycles aromatiques, des cations métalliques ou des esters nitriques, qui ont été identifiées grâce à une étude d'orientation réalisée au départ des recherches. Trois molécules ont finalement été sélectionnées comme matrices hôtes : le guanazole qui est un matériau énergétique, le sulfamide qui est un composé soufré, et la mélamine, molécule fortement azotée. Le premier mode de préparation étudié a consisté à dissoudre la nitroglycérine et sa matrice hôte dans un solvant commun (éthanol), dont l'évaporation est réalisée à température et pression ambiantes. Le second mode de préparation a consisté à formuler ces matériaux bimoléculaires grâce au procédé d'évaporation flash de spray (SFE), développé au laboratoire et breveté. L'étude de ces matériaux a montré que la nitroglycérine est piégée sous forme amorphe dans chacune de ces matrices, qui est elle-même cristallisée. Il s'agit donc de composés qui se forment par une interaction dissolvante entre la nitroglycérine et sa matrice hôte (guanazole, sulfamide) ou par piégeage de l'explosif dans le volume de la matrice hôte (mélamine). La teneur massique en nitroglycérine des matériaux obtenus est améliorée en utilisant le procédé SFE, qui permet d'inclure jusqu'à 50% d'explosif dans ces matrices hôtes, tout en les structurant plus finement. D'un point de vue formel, le matériau nitroglycérine/mélamine s'apparente à un clathrate ; les deux autres composés, qui s'apparentent à des solutions solides organiques, ne sont à proprement parler, ni des clathrates, ni des solvates, mais présentent des propriétés caractéristiques de ces deux types de matériaux. Ces composés bimoléculaires ne sont pas stables : les études cinétiques ont montré qu'ils perdaient lentement, par évaporation, la nitroglycérine qu'ils contiennent. Leur stabilité dépend de l'interaction de la nitroglycérine avec la matrice hôte, et de la manière dont cette dernière y est répartie.

Le concept de stabilisation de la nitroglycérine sous forme solide par interaction de l'explosif avec une matrice hôte a été démontré. Les recherches à venir s'attacheront à augmenter le potentiel énergétiques de ces matériaux, selon deux axes d'étude : (1) l'utilisation de matrices pouvant contenir plus de nitroglycérine, qui seraient construites grâce à une approche supramoléculaire, en utilisant par exemple, les interactions entre la mélamine et les acides polycarboxyliques ; (2) le recours à des molécules énergétiques telles que les esters nitriques ou les substances polyazotées comme matrices hôtes.

Le second procédé qui a été étudié dans le cadre de ces recherches consiste à inclure la nitroglycérine dans une matrice polymère, qui est synthétisée à partir d'un milieu réactionnel liquide contenant l'explosif. Pour cela, une huile végétale époxydée, miscible avec la nitroglycérine, a été polymérisée en autoclave par l'action d'un agent réticulant, l'acide glutarique. L'élastomère obtenu, qui appartient à la famille des polyesters, a une bonne stabilité thermique. La teneur massique maximale en nitroglycérine du matériau est d'environ 40% ; elle est limitée par la capacité à polymériser de l'huile époxydée dans un milieu trop riche en nitroglycérine. L'inclusion de l'explosif dans la matrice élastomère le désensibilise fortement à l'impact et lui fait perdre sa capacité à transiter en détonation. L'étude de la stabilité dans le temps du matériau nitroglycérine/polyester montre qu'il s'appauvrit en explosif, par un mécanisme de diffusion tridimensionnel de la nitroglycérine du cœur du matériau, vers sa surface, où elle s'évapore. Cet effet est accéléré par l'élévation de température ; en milieu non confiné, la nitroglycérine s'évapore sans réagir. Lorsque le matériau est soumis à l'action d'une flamme, une combustion auto-entretenu est observée en milieu ambiant. Elle implique la réaction de la nitroglycérine à la surface du matériau, ce qui produit une carbonisation superficielle et la formation d'une flamme turbulente. L'inclusion de la nitroglycérine dans la matrice polyester permet de former un matériau combustible, très peu sensible aux différentes formes de sollicitations. Cette désensibilisation s'accompagne d'une atténuation très marquée des propriétés énergétiques de la nitroglycérine. En l'état, le matériau produit ne peut donc pas être directement intégré dans des systèmes pyrotechniques.

Les recherches conduites dans cette voie, ont démontré qu'il est possible d'inclure de la nitroglycérine dans une matrice polymère, qui est synthétisée à partir d'un milieu liquide contenant l'explosif. Les travaux futurs s'attacheront à améliorer les propriétés énergétiques de ces matériaux, en relevant leur balance en oxygène. Pour cela, deux voies seront explorées : (1) l'usage d'une matrice polymère énergétique comme le nitrate de polyvinyle ou (2) l'ajout d'une phase oxydante solide (perchlorates ou peroxydes minéraux) sous forme de poudre submicronisée, dispersée dans le polymère.

Stabilisation de la nitroglycérine sous forme de composés d'inclusion micronisables par procédé d'évaporation flash de spray (SFE) ou par imprégnation dans une matrice élastomère

Résumé

Cette thèse a pour objet la stabilisation de la nitroglycérine sous une forme solide. Pour cela, deux procédés innovants, relevant d'un mode de préparation ascendant ont été développés : l'association de la nitroglycérine à une molécule hôte et la synthèse d'une matrice élastomère chargée en nitroglycérine.

L'association de la nitroglycérine à une molécule hôte a été étudiée avec trois composés différents (guanazole, sulfamide, mélamine), et par deux méthodes distinctes : l'évaporation lente et le procédé d'évaporation flash de spray (SFE). La caractérisation des matériaux obtenus a montré que la nitroglycérine forme différents types de composés d'inclusion avec ces molécules.

La synthèse d'une matrice élastomère chargée en nitroglycérine a été effectuée en polymérisant une huile végétale époxydée au moyen d'acide glutarique, en présence de l'explosif. La nitroglycérine est ainsi piégée dans le polymère. Ce matériau combustible, qui est peu sensible à l'impact, déflagre sans détoner sous l'action d'un détonateur, ce qui ouvre des perspectives d'application intéressantes dans le domaine des poudres propulsives.

Mots-clés : Nitroglycérine, composé d'inclusion, matériau hôte, matrice polymère, stabilité

Résumé en anglais

This PhD Thesis deals with the stabilization of nitroglycerin in a solid form. To this end, two innovative processes, based on a bottom-up approach have been developed: the association of nitroglycerin with a host matrix and the synthesis of a polyester elastomer matrix loaded with nitroglycerin.

The association of nitroglycerin to a host matrix has been studied with three different compounds (guanazole, sulfamide, melamine), using two distinct preparation methods: the slow evaporation and the spray flash evaporation process (SFE). The characterization of the obtained materials has shown that nitroglycerin forms different types of inclusion compounds with these molecules.

The synthesis of an elastomeric matrix loaded with nitroglycerin has been done by the polymerization of epoxidized vegetal oil using glutaric acid a cross-linking agent, in presence of the explosive. Nitroglycerin is thus trapped in the polymer. This combustible material, which exhibits a low sensitivity to impact, deflagrates without detonating under the action of a detonator. This characteristic opens up application perspectives in the domain of the propulsive powders.

Keywords: Nitroglycerin, inclusion compound, host matrix, polymeric matrix, stability

