

*ÉCOLE DOCTORALE Physique et chimie physique*

**Nanomatériaux pour Systèmes sous sollicitations extrêmes (NS3E)**

**UAR 3208 ISL/CNRS/Unistra**

**THÈSE** présentée par :

**Maxime BLANCHON**

soutenue le: **2 avril 2025**

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

Discipline / Spécialité : Science des matériaux

**Formulation par évaporation-flash de spray  
et caractérisation de matériaux  
énergétiques composites**

**THÈSE dirigée par :**

**M. COMET Marc**

Docteur HDR, Université de Strasbourg, Saint-Louis

**RAPPORTEURS :**

**M. COURTY Léo**

Professeur, Laboratoire PRISME, Bourges

**M. HALTER Fabien**

Professeur, ICARE, Orléans

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. ERSEN Ovidiu**

Professeur, IPCMS, Strasbourg

**Mme COLLET Christelle**

Land Munition Officer, OTAN, Bruxelles

**M. OSMONT Antoine**

Docteur, CEA-DAM, Gramat - *Encadrant*







## Avertissement au lecteur / Warning to the reader

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition des membres de la communauté universitaire. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Cela implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document. D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction ou représentation illicite encourt une poursuite pénale.

This document is the result of a long process approved by the jury and made available to members of the university community. It is subject to the intellectual property rights of its author. This implies an obligation to quote and reference when using this document. Furthermore, any infringement, plagiarism, unlawful reproduction or representation will be prosecuted.

### Code de la Propriété Intellectuelle

#### Article L122-4 :

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite. Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction par un art ou un procédé quelconque.

Any representation or reproduction in whole or in part without the consent of the author or his successors in title or assigns is unlawful. The same applies to translation, adaptation or transformation, arrangement or reproduction by any art or process whatsoever.

Articles L335-1 à L335-9. : Dispositions pénales / Penal provisions.



## Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Monsieur Bernard CAPBERNE, directeur du CEA Gramat, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse qui marque la fin de mon cursus universitaire. De même, je remercie Messieurs Christian de VILLEMAGNE et Michael MEINL, directeurs de l'Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis (ISL), qui m'ont permis de travailler dans les infrastructures de l'ISL tout au long de ces trois ans.

J'aimerais également remercier les membres du Jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Messieurs les Professeurs Fabien HALTER et Léo COURTY d'avoir bien voulu tenir le rôle de rapporteurs, et merci à Madame Christelle COLLET et Monsieur Ovidiu ERSEN d'avoir accepté le rôle d'examineurs.

J'aimerais remercier Messieurs Yann TROLEZ et Julien GLORIAN pour avoir, par deux fois, accepté de faire partie du comité de suivi individuel.

Il ne peut y avoir de thèse sans encadrement : j'aimerais donc remercier Messieurs Marc COMET et Denis SPITZER, pour avoir été l'un après l'autre mes directeurs de thèse, et pour m'avoir fait confiance il y a trois ans, puis aidé à évoluer en tant que scientifique. De même, je remercie Monsieur Antoine OSMONT, mon encadrant au CEA, pour ses conseils, sa bienveillance, et son immense savoir sur le domaine des matériaux énergétiques. Enfin, je tiens à remercier Monsieur Sébastien COURTIAUD et Madame Marie ROUDOT, respectivement chef du laboratoire LMDT et chef du service SDMT du CEA Gramat, ainsi que Monsieur Christophe TAMISIER, chef de la Division I de l'ISL.

Merci à Monsieur Franck ZAIDA pour m'avoir fait connaître l'ISL, et m'avoir permis de candidater en tant que stagiaire.

J'ai également pu compter sur l'aide précieuse de certains de mes collègues du laboratoire NS3E. Aussi, j'aimerais remercier chaleureusement Monsieur Bastien LALLEMAND, pour son aide avec le MEB, la DRX, pour m'avoir formé sur les machines d'ATG et de DSC, ainsi que pour les nombreuses discussions, au travail ou en dehors, sur la science et un tas d'autres sujets.

Je remercie Madame Anna K. OTT pour m'avoir initié à la spectroscopie Raman. Je remercie Messieurs Benjamin BONNET et Franck OUDOT pour avoir mesuré certaines

sensibilités quand le temps venait à manquer. Je voudrais remercier Madame Christelle NICOLLET et Monsieur Sébastien MICHEL, du groupe PCD-Matex, pour leur aide quant au réapprovisionnement de matériaux énergétiques, ainsi que Monsieur Julien MORY pour m'avoir aidé à prendre en main le logiciel AKTS.

Enfin, je voudrais remercier Monsieur Pierre-Henry « PH » ESPOSITO pour m'avoir enseigné les rouages du SFE, m'avoir initié à la BET, ainsi que pour toutes nos aventures en dehors du laboratoire, qui continueront j'espère un long moment.

J'aimerais également remercier toutes les personnes que j'ai pu croiser au laboratoire au cours de ces trois ans : Jean-Baptiste COTY, Virginie GOETZ, Guillaume THOMAS, Michael SCHÄFER, Guillaume GALLAND, Cédric MARTIN, Emilie MEDUS, Patrick SCHNIPPERING, Alexandre DUFAY, Pierre GIBOT, Yann BUSBY, Guillaume DIREUR, Fabien SCHNELL, Silke BRAUN, Kyan-Tae HAN et Barbara BASCHUNG. J'en profite pour souhaiter bon courage à Hélène DEHLINGER, future docteur ! Je remercie également toutes les personnes que j'aurais pu oublier.

Merci également à Maxence VINCE pour ses conseils en début de thèse, ainsi que pour cette belle aventure qu'a été la colocation.

Ces remerciements ne se résume cependant pas qu'au laboratoire, et se doivent de mentionner également les personnes en dehors qui m'ont permis d'aller au bout de ces trois ans de thèse.

Merci à Jordan, Julien et Michael pour les nombreuses discussions autour du café matinal qui n'ont jamais manqué d'être enrichissantes, ainsi que pour vos conseils, tant professionnels que personnels.

Merci à mes camarades de promo de l'ENSCL : Les « Singes » Allan et Léo, Les « Chipies » Marie, Emilie et Laura, grâce à qui j'ai pu faire l'expérience des vendanges alsaciennes, Marc, Pierre (Félicitations Docteur !) et Nathan pour qui j'ai une pensée particulière : bon courage futur docteur ! Merci à vous pour ces différents voyages et ces anniversaires à travers la France qui ont été autant de bols d'air frais au milieu du travail.

Ces trois ans ont été fortement marqués par une reprise sportive après quelques années d'arrêt. J'aimerais donc remercier l'ensemble du Rugby Club Saint-Louis pour m'avoir

permis de repratiquer le sport qui me passionne et grâce auquel je m'épanouis depuis une vingtaine d'années, ainsi que pour m'avoir permis de rencontrer des personnes fantastiques qui sont devenues comme une deuxième famille. Un grand merci en particulier à Damien, pour toutes nos discussions et nos karaokés, à Benoit, le coach qui m'a permis de devenir le  $\frac{3}{4}$  centre le moins rapide d'Alsace, à la famille SIBIRIL pour son amitié et cet aperçu du sud-ouest en Alsace, ainsi qu'à la famille SPIESER pour m'avoir appris la différence entre un acacia et un sequoia, pour m'initier à la vie à l'alsacienne, et pour tout le reste.

Enfin, arrivent les personnes pour qui « Merci » ne pourrait pas suffire à exprimer la reconnaissance que j'éprouve. Faute de meilleurs mots, donc, j'aimerais dire merci à Cédric « le Huk » pour cette colocation qui aura duré sur l'ensemble de la thèse, pour toutes ces aventures ainsi que pour son soutien sur tous les plans et son amitié tout au long de cette aventure.

Merci à JB, Jules et Loïc, mes amis de toujours, qui m'ont aidé à grandir et m'ont toujours soutenu depuis le plus jeune âge, que ce soit à Clamart, à Lille ou à Saint-Louis. Merci à vous de m'avoir motivé dans tous les moments difficiles de mon parcours académique, et pour votre amitié sans faille tout au long de ces années.

Merci à Maéva d'avoir confiance en moi et de me soutenir quoiqu'il arrive. Merci de me supporter au quotidien.

Le dernier mot va à ma famille : merci à mon père et à mes grands-parents pour avoir été derrière moi depuis toujours ; merci à mes sœurs Aurélie, Jennifer et Julie ; merci à Gégé qui nous manque. Enfin, merci à ma mère, pour m'avoir toujours soutenu et tiré vers le haut, et sans qui je n'aurais jamais pu accomplir la moitié de ce chemin.



## Avant-propos

Parmi les explosifs utilisés couramment, l'octogène, aussi connu sous le nom de HMX, fait partie des plus puissants. Découvert en 1940, en tant que sous-produit de la synthèse de l'hexogène menée par Werner Emmanuel Bachmann, il est aujourd'hui principalement réservé à un usage militaire, en raison notamment de son coût élevé mais également de ses performances. Cependant, la puissance explosive de l'octogène est aussi à l'origine de certains accidents, comme celui de Bourges en juin 2005, où une compression de 5,6 kg de cet explosif entraîne une détonation qui initiera 14 kg d'explosifs présents dans le local<sup>1</sup>. Bien qu'appartenant à la famille des explosifs secondaires, il reste sensible au choc et doit donc être flegmatisé pour assurer son transport en toute sécurité. De nombreuses voies de recherches se sont ouvertes afin de rendre cet explosif plus sûr à manipuler. En revanche, cette désensibilisation ne doit pas se faire au détriment des performances pyrotechniques de ce produit. Ainsi, combiner l'octogène avec un autre explosif, moins réactif, semble être un compromis adéquat pour allier sécurité et performance.

L'oxynitrotriazole, ou ONTA, est un parfait candidat pour cette association. Découvert au début du XX<sup>ème</sup> siècle, il n'est que peu utilisé aujourd'hui en raison de ses performances, moins intéressantes que celles du TNT. En revanche, il présente des seuils de sensibilité remarquablement hauts, notamment à l'impact. Des recherches diverses ont donc été entreprises dans le but d'associer ces deux explosifs.

La littérature montre qu'il est possible d'associer plusieurs molécules de différentes manières : le mélange physique (liquide ou solide), l'enrobage, la cocrystallisation, l'adsorption, ou encore l'insertion au sein d'une même matrice polymère, pour ne citer que celles-ci.

Au cours de cette thèse, il a été entrepris de combiner l'octogène et l'ONTA au sein d'une même composition. Cette thèse se base essentiellement sur l'utilisation du procédé SFE (Spray Flash Evaporation) qui permet notamment la production de cocristaux et

---

<sup>1</sup> [https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche\\_detaillee/31912/](https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche_detaillee/31912/)

d'enrobages cœur-coquilles de tailles submicrométriques, dans le but de combiner les propriétés d'intérêt de l'ONTA et du HMX au sein d'une même composition.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres qui décrivent les travaux réalisés au cours de la thèse.

Le **premier chapitre** donne une introduction générale sur les explosifs et dresse un état de l'art des connaissances sur le HMX et l'ONTA. Leurs synthèses, leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les travaux publiés combinant ces deux explosifs ont été détaillés. Les différentes études traitant de la cocrystallisation et des enrobages cœur-coquilles de matériaux énergétiques ont été décrites. Enfin, le procédé d'évaporation flash de spray (SFE), développé au laboratoire a été décrit.

Le **deuxième chapitre** développe les techniques et les procédés utilisés au long de ces travaux. Les caractérisations morphologiques, thermiques, et spectroscopiques ont été détaillées. Les paramètres expérimentaux utilisés lors des expériences par SFE ont également été décrits.

Le **troisième chapitre** décrit les travaux menés dans le but d'élaborer un cocrystal ONTA/HMX. Divisé en deux grandes parties, il traite en premier lieu les tentatives de cocrystallisation par SFE et de la caractérisation des matériaux produits. Dans un second temps, il décrit les tentatives de cocrystallisation à l'aide d'une technique de recristallisation par ajout d'antisolvant décrite dans la littérature et approfondie durant cette étude.

Enfin, le **quatrième chapitre** traite de l'élaboration de structures cœur-coquilles composées d'ONTA et de HMX. Dans un premier temps, il y est décrit la production et la caractérisation des structures HMX@ONTA, ainsi que l'étude de leur propriétés réactives. Ensuite, le chapitre décrit les études menées dans le but d'obtenir la structure inverse ONTA@HMX. Enfin, l'élaboration d'une structure HMX@ONTA à partir d'une dispersion est détaillé.

En fin de manuscrit, une conclusion générale met en valeur les résultats obtenus, et offre des perspectives de recherches pour les travaux futurs.

## Sommaire Général

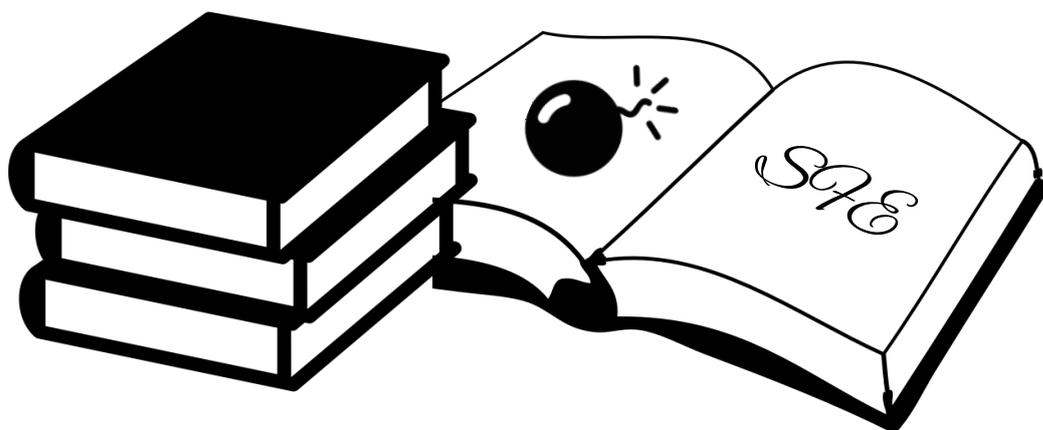
<b>Remerciements</b>	<b>7</b>
<b>Avant-propos</b>	<b>11</b>
<b>Sommaire Général</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 2 : Produits, Matériels et méthodes</b>	<b>65</b>
<b>Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation</b>	<b>97</b>
<b>Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille</b>	<b>141</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>199</b>



# Chapitre 1

---

## Etude bibliographique





## Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif d'introduire le sujet et de dresser un état de l'art sur les différentes techniques de mélanges de matériaux énergétiques, et plus particulièrement sur les mélanges à base d'ONTA et de HMX, les deux molécules auxquelles s'intéressent ces travaux.

Dans la première partie, les matériaux énergétiques et leurs propriétés spécifiques seront décrits de manière générale. Les différents termes et grandeurs en rapport avec le domaine y seront définis.

La seconde partie traitera spécifiquement des molécules de HMX et d'ONTA. Elle présentera la manière de les synthétiser, leurs propriétés et leurs applications. Enfin, elle fera un résumé des travaux combinant les deux molécules.

Une troisième partie sera consacrée aux structures qui seront abordées dans ces travaux : les cocristaux et les structures cœurs-coquilles. Cette partie définira chacun de ces deux types de matériaux puis décrira les différentes façons de les préparer et de les caractériser.

Enfin, une dernière partie sera consacrée à la technique d'évaporation flash de spray (SFE, pour Spray Flash Evaporation) qui a été utilisée pour préparer les matériaux ONTA/HMX qui sont l'objets des recherches effectuées dans le cadre de cette thèse.

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>17</b>
<b>Tables des matières</b>	<b>18</b>
<b>Tables des figures</b>	<b>19</b>
<b>Tables de tableaux</b>	<b>19</b>
<b>Généralités</b>	<b>20</b>
<b>1) Explosion</b>	<b>20</b>
<b>2) Matériaux énergétiques</b>	<b>21</b>
<b>3) Classification des matériaux énergétiques</b>	<b>24</b>
<b>4) Sensibilités</b>	<b>26</b>
<b>5) Performances</b>	<b>27</b>
<b>6) Balance en oxygène</b>	<b>28</b>
<b>I. Octogène et ONTA</b>	<b>29</b>
<b>1) Octogène</b>	<b>29</b>
a) Synthèse de l'octogène	29
b) Propriétés physico-chimiques du HMX	30
c) Applications du HMX	31
<b>2) ONTA</b>	<b>31</b>
a) Synthèse de l'ONTA	31
b) Propriétés physico-chimiques de l'ONTA	33
c) Application de l'ONTA	34
<b>3) ONTA et HMX</b>	<b>34</b>
<b>III. Combinaisons de matériaux énergétiques</b>	<b>36</b>
<b>1) Les cocristaux</b>	<b>36</b>
a) Définition	36
b) Préparation	37
c) Caractérisation	39
d) Exemples de cocristaux énergétiques	39
<b>2) Les structures cœur-coquilles</b>	<b>40</b>
a) Définition	40
b) Préparation	42
c) Caractérisation	49
Exemples de structures cœur-coquilles énergétiques	49
<b>IV. Procédé d'Evaporation Flash de Spray (SFE)</b>	<b>50</b>
<b>1) Introduction</b>	<b>51</b>
<b>2) Applications du procédé SFE</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion</b>	<b>56</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>57</b>

## Table des Figures

Figure 1: Schématisation des régimes de réactions des matériaux énergétiques	21
Figure 2: classification des matériaux énergétiques	24
Figure 3: structure de la nitrocellulose	25
Figure 4: Structures moléculaires du HMX et du RDX	29
Figure 5 : Structure moléculaire de l'ONTA	31
Figure 6 : Préparation de la 1,2,4-triazolone	32
Figure 7 : Différentes voies pour la nitration de la 1,2,4-triazolone	32
Figure 8 : Structures stables calculées par Lin <i>et al.</i>	35
Figure 9 : Techniques de cocrystallisation impliquant un solvant	38
Figure 10 : Différentes structures cœur-coquille	41
Figure 11: Schéma de la méthode	43
Figure 12: Schéma de la méthode de précipitation dans un fluide supercritique	46
Figure 13: Schéma de principe du broyage mécanique à boules	48
Figure 14: Réacteur SFE	51
Figure 15: schéma de principe du procédé SFE	52

## Table des Tableaux

Tableau 1 : Groupes explosophores	22
Tableau 2 : Seuils limites de sensibilité	26
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du HMX	30
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de l'ONTA	33
Tableau 5: Seuils de sensibilités à l'impact et à la friction de plusieurs explosifs	34
Tableau 6 : Comparaison des propriétés du cocrystal CL-20/TNT et de ses précurseurs	40
Tableau 7 : Comparaison des différentes méthodes de mélanges des matériaux énergétiques	54

### I. Généralités

#### 1) Explosion

Le mot « explosion » est un mot très courant. Pour autant, le phénomène qui y est associé est quant à lui moins connu. La définition donnée par Thévenin [1] reste par ailleurs assez vague : « une explosion est un phénomène au cours duquel se dégage, en un temps très court, une énergie importante ». Accompagnant l'énergie libérée, une importante quantité de gaz est également dégagée.

Lors d'une explosion, la propagation de la réaction peut se faire selon trois régimes distincts [2] :

- la combustion est le mode de propagation le plus lent. La propagation est assurée par conduction de la chaleur, et ne dépasse pas le mètre par seconde (Figure 1-A) [3] ;
- la déflagration est un mode plus rapide : la réaction peut se propager jusqu'à des vitesses de l'ordre de la centaine de mètres par seconde. Une importante quantité de gaz est produite : ce gaz chaud, en plus de créer un effet de pression, est diffusé par convection dans les porosités du matériau, préchauffant ainsi le reste de la composition qui n'a pas réagi. La réaction se propage de manière irrégulière, et sera d'autant plus rapide que la charge est poreuse (Figure 1-B) ;
- enfin, la détonation est le mode de réaction le plus rapide. La vitesse de propagation, qui dépasse le kilomètre par seconde, peut atteindre une dizaine de kilomètres par seconde. La détonation se propage à une vitesse constante dans une charge de nature et de densité données, et sera d'autant plus rapide que la charge est dense. Du fait des vitesses importantes de la propagation de la réaction, la détonation est supersonique dans son milieu de propagation. Il en résulte des ondes de choc puissantes et des effets brisants. (Figure 1-C). [4]

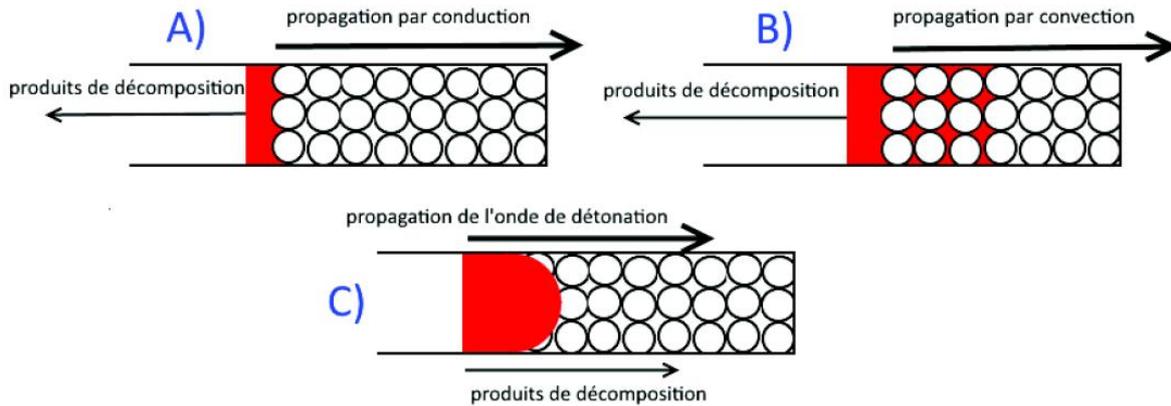


Figure 1 : Schématisation des régimes de réactions des matériaux énergétiques. A) Combustion B) Déflagration C) Détonation. [3]

## 2) Matériaux énergétiques

Un matériau est dit énergétique lorsque sa réaction produit une importante quantité d'énergie ou de gaz en un laps de temps très bref, sans la contribution d'éléments environnants.

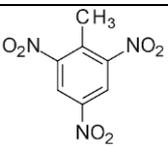
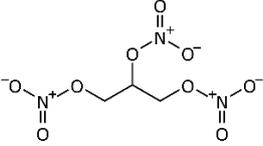
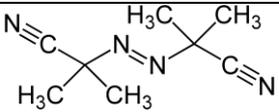
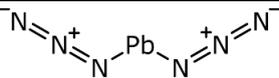
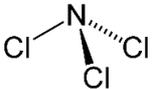
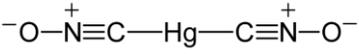
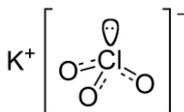
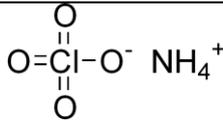
Comme l'énergie ne peut être apportée par un élément extérieur, elle doit être présente au sein même du matériau. Une manière efficace d'utiliser cette énergie est d'introduire dans le matériau des groupes oxydants et réducteurs, de sorte que des réactions d'oxydo-réduction se produisent lors de la décomposition du matériau. [5]

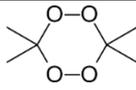
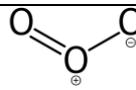
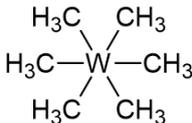
On retrouve parmi ces groupes oxydants ou réducteurs des groupes fonctionnels portés par de nombreux matériaux explosifs. Ces groupes fonctionnels sont appelés groupes explosophores, terme proposé par le physicien soviétique V. Pletz. [6] Ils peuvent être classés dans 8 catégories, décrites dans le Tableau 1. [7]

Le caractère énergétique du dernier groupe réside dans des degrés d'oxydation anormaux qui permettent l'apparition de radicaux libres. Il faut également noter que la plupart des matériaux énergétiques utilisés couramment portent des groupes appartenant à la première catégorie.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau 2: Groupes explosophores

Groupes explosophores	Représentation	Exemple d'explosifs
Groupes nitro et nitrate	-NO <sub>2</sub>	 <p>Trinitrotoluène (TNT)</p>
	-ONO <sub>2</sub>	 <p>Nitroglycérine</p>
Groupes azo et azoture	-N=N-	 <p>2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)</p>
	-N=N=N-	 <p>Azoture de plomb</p>
Groupe halogène azoté	-N-X <sub>m</sub>	 <p>Trichloride d'azote</p>
Groupe fulminate	-C≡N-O-	 <p>Fulminate de mercure</p>
Groupes chlorate et perchlorate	-OClO <sub>2</sub>	 <p>Chlorate de potassium</p>
	-OClO <sub>3</sub>	 <p>Perchlorate d'ammonium</p>

Groupes peroxyde et ozonure	-O-O-	 Peroxyde d'acétone
	-O-O-O-	 Ozone
Groupe alcynure	-C≡C-,M	$\text{Ag}^+ \text{C}\equiv\text{C}^- \text{Ag}^+$ Alcynure d'argent
Groupe métallique	-M-C-	 Hexamethyltungstène

### 3) Classification des matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques sont classés en différentes catégories. Cette subdivision reflète les utilisations des matières et les effets générés lors de leur décomposition. La Figure 2 explicite cette classification. Les réactions décrites sont les réactions nominales en fonctionnement normal.

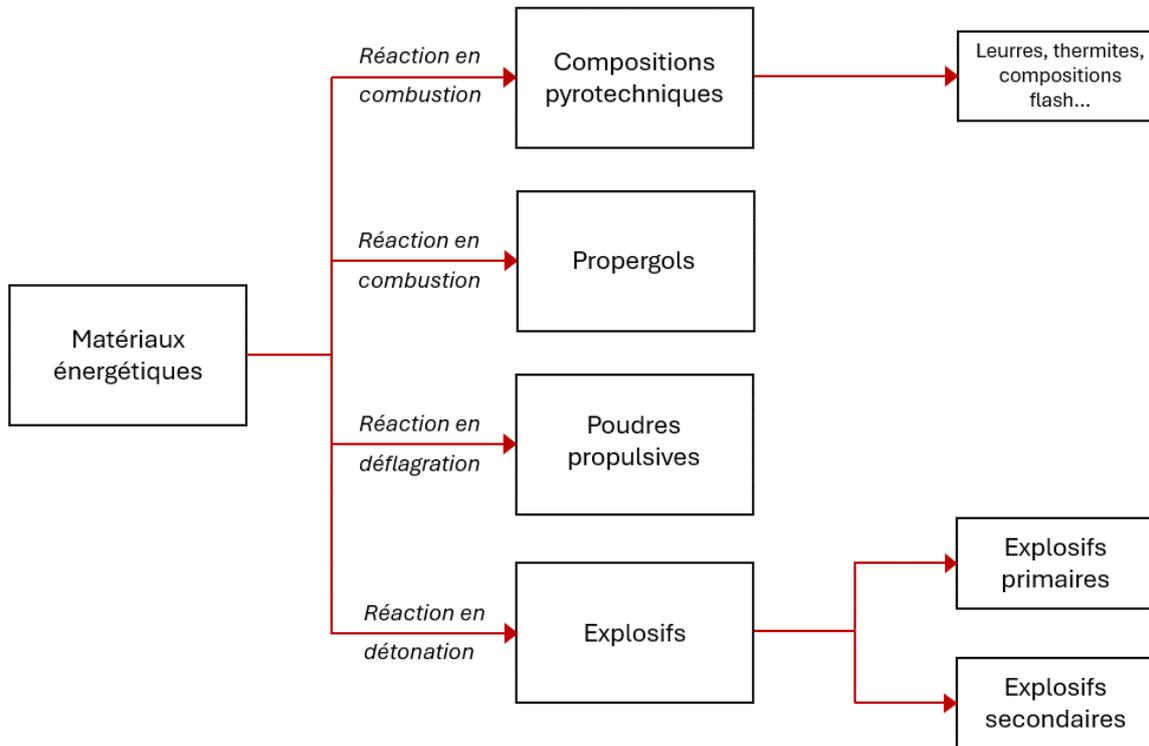


Figure 2: classification des matériaux énergétiques

Les explosifs diffèrent des autres matériaux énergétiques par leur capacité à détoner. La distinction entre explosifs primaires et secondaires vient de la facilité ou non à effectuer cette transition en détonation.

Les explosifs primaires sont les explosifs les plus sensibles, qui transitent facilement en détonation, à l'échelle du cristal. Une faible sollicitation suffit à les faire réagir [8]. Leur puissance, en revanche, est limitée. On retrouve, dans cette catégorie, des explosifs comme le l'azoture et le styphnate de plomb ou le fulminate de mercure (Tableau 1).

Les explosifs secondaires sont moins sensibles, et transitent plus difficilement dans un régime de détonation. Ils réagissent par combustion ou déflagration, s'ils sont soumis à une sollicitation de faible intensité. De manière générale, on utilise donc un explosif primaire pour amorcer un explosif secondaire [5], [8]. On retrouve dans cette catégorie

des explosifs puissants, comme le TNT (Tableau 1), le HMX, le RDX ou l'ONTA (cf. parties b. et c.). Au cours de cette thèse, en dehors des dispositifs détonateurs, nous utiliserons exclusivement des explosifs secondaires.

Les poudres propulsives ont pour fonction d'accélérer les projectiles tirés en armes à tube. Elles se décomposent par un régime de déflagration en dégageant des quantités importantes de gaz. [5], [9] Les poudres les plus classiques sont à base de nitrocellulose (Figure 3), et subissent une gélatinisation avant d'être utilisées. L'ajout de nitroglycérine pour créer des poudres à double-base permet d'augmenter leur performance [10].

Les propergols sont utilisés pour propulser des fusées et des roquettes. Ici, le régime de réaction recherché est la combustion. Les propergols peuvent être liquides ou solides, et contiennent souvent de l'aluminium, combiné à un oxydant, le plus souvent le perchlorate d'ammonium. [5] Les moteurs de petits calibres utilisent également des blocs extrudés de nitrocellulose.

Enfin, les compositions pyrotechniques sont des mélanges de poudres oxydantes et réductrices réagissant en combustion pour produire différents effets : son, lumière, fumée, retard, chaleur... [9]

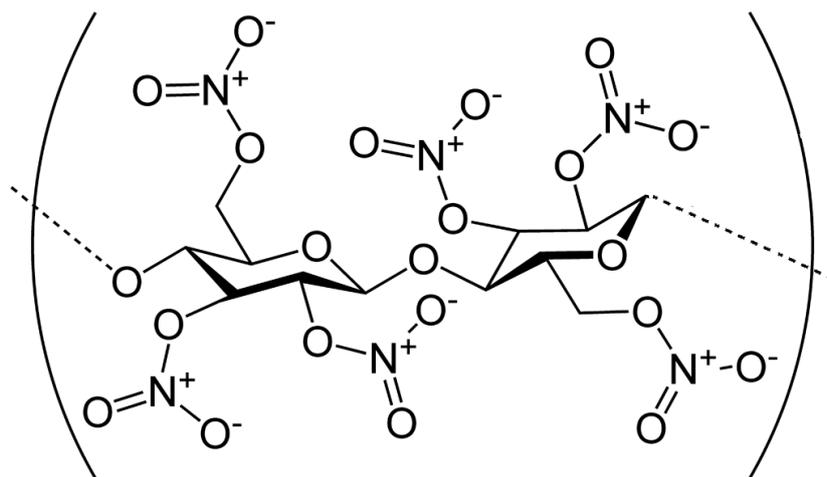


Figure 3: structure de la nitrocellulose

### 4) Sensibilités

Pour caractériser les explosifs, et pour pouvoir manipuler les explosifs utilisés en toute sécurité, on regarde entre autres leurs sensibilités. La sensibilité est la résistance à un type de sollicitation. Les plus courantes sont : l'impact, la friction, la décharge électrostatique, le rayonnement et la chaleur. Plusieurs protocoles peuvent être utilisés pour chaque sollicitation : ceux utilisés dans ces travaux seront explicités dans le chapitre suivant.

A l'ISL, un explosif est considéré comme sensible si un de ses seuils de sensibilité se trouve en dessous d'une des valeurs exposées dans le Tableau 2. [11]

*Tableau 2 : Seuils limites de sensibilité*

<b>Sollicitations</b>	<b>Limite de sensibilité à l'ISL</b>
Impact	2 J
Friction	80 N
Décharge électro-statique	170 mJ
Chaleur	100 °C

## 5) Performances

Avec les seuils de sensibilités, les performances réactives en détonation sont le deuxième critère à déterminer pour juger de l'intérêt d'un explosif. Pour mesurer ces performances, on utilise essentiellement la vitesse de détonation : une vitesse élevée sera critère de performance. Il faut cependant noter que cette vitesse est dépendante de la densité de l'échantillon. Ainsi, une poudre d'un même explosif réagira différemment selon qu'elle a été compressée ou non : plus la densité est importante, plus il y a d'énergie par unité de volume. Cette énergie étant le moteur de la détonation, la vitesse de détonation sera plus importante si la poudre est compressée.

Grâce à la vitesse de détonation, on peut calculer la brisance d'un explosif par la formule suivante [9] :

$$B = \rho_0 \times D^2$$

avec B la brisance, D la vitesse de détonation, et  $\rho_0$  la densité initiale de l'explosif.

Cette grandeur représente la capacité d'un explosif à fragmenter un objet. Elle est homogène à une pression, et est directement liée à la pression de détonation dite pression de Chapman-Jouguet  $P_{CJ}$ , comme le montre l'expression suivante. [12]

$$P_{CJ} = \frac{\rho_0 \times D^2}{4} = \frac{B}{4}$$

En pratique, la puissance brisante d'un explosif est mesurée par l'expansion d'un bloc de plomb : c'est le test de Trauzl. [13]

Afin de plus facilement comparer les performances des différents explosifs, une grandeur relative a été introduite : le facteur d'efficacité relative. Les performances du TNT sont prises comme référence pour les autres matériaux, et ce facteur correspond à la masse en explosif qu'il est nécessaire d'utiliser pour obtenir une énergie égale à un kilo de TNT [14]. D'autres grandeurs peuvent être utilisées pour comparer les explosifs entre eux, comme les équivalents TNT [15], mais le facteur d'efficacité relative est le plus intuitif.

### 6) Balance en oxygène

Pour estimer les performances d'un explosif, il faut d'abord considérer sa structure. Un matériau énergétique doit contenir une quantité d'oxygène pour réagir sans apport extérieur de cet élément. La balance en oxygène est la grandeur qui mesure le défaut en oxygène dans la molécule par rapport à ce qu'il faudrait pour tout brûler à stœchiométrie. En d'autres termes, elle permet de déterminer si l'apport en oxygène par la molécule est trop faible, optimal, ou trop important. Elle est calculée en utilisant la formule suivante [7] :

$$BO(\%) = -\frac{1600}{M} \times (2C + \frac{H}{2} - O)$$

avec M la masse molaire du matériau, C le nombre d'atomes de carbone, H le nombre d'atomes d'hydrogène et O le nombre d'atomes d'oxygène du matériau. Le facteur 1600 vient de la masse molaire de l'oxygène, multipliée par cent pour obtenir un pourcentage.

Ainsi, une balance en oxygène optimale est égale à zéro ; un matériau sous-oxygéné (respectivement sur-oxygéné) aura une balance en oxygène négative (respectivement positive).

## II. Octogène et ONTA

### 1) Octogène

#### a) *Synthèse de l'octogène*

L'octogène (1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, Figure 4), ou HMX pour High Melting explosive, est un explosif secondaire de type nitroamine figurant parmi les explosifs utilisés plus puissants. Il a pour formule moléculaire  $C_4H_8N_8O_8$ .

Il fut découvert par sérendipité en 1940, par Werner Emmanuel Bachmann en synthétisant un autre explosif, le RDX (1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane,  $C_3H_6N_6O_6$ , Figure 4), pour Research Development Explosive. Au cours de cette synthèse, le produit obtenu contenait une impureté de point de fusion plus élevé, d'où le nom de « high melting explosive ». Le HMX fut alors isolé, et le procédé de Bachmann [16] fut alors adapté pour pouvoir obtenir l'octogène de manière spécifique. Le HMX est donc produit par nitration de l'hexamine, dans un mélange de solvants contenant du nitrate d'ammonium et de l'acide nitrique. Le milieu réactionnel est maintenu à 44°C [16], [17].

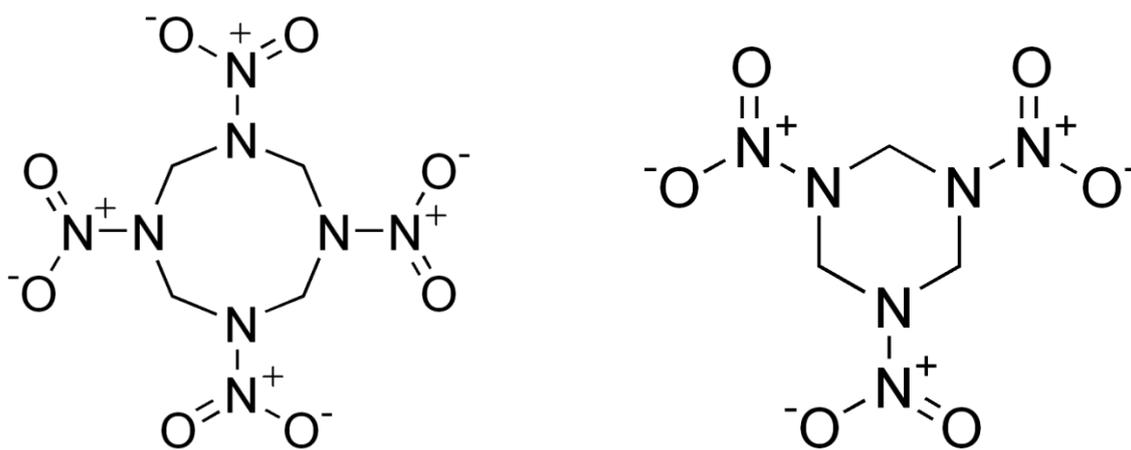


Figure 4 : Structures moléculaires du HMX (gauche) et du RDX (droite)

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

### b) Propriétés physico-chimiques du HMX

Le HMX possède plusieurs formes polymorphiques : les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . A température ambiante, seules les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont stables. Ces différentes phases peuvent être identifiées grâce à des signatures Raman, Infrarouge ou de diffraction de rayons X qui leur sont propres [18], [19], [20], [21], [22], [23]. Elles présentent également des différences quant à certaines de leurs propriétés. En plus d'être la phase thermodynamiquement stable, la phase  $\beta$  est également celle qui possède les meilleures caractéristiques pyrotechniques [24]. Ce sont ces dernières qui rendent le HMX particulièrement intéressant aux yeux des chercheurs. La transition avec la phase  $\delta$  est cependant facile avec l'augmentation de la température, et pose un souci de sécurité : cette forme est plus sensible à l'impact et à la friction [25].

Les propriétés physico-chimiques du HMX sont décrites dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du HMX [13]

Masse Molaire	296,155 g/mol
Vitesse de détonation (à la densité maximale théorique (1,91))	9100 m/s
Densité	$\alpha$ : 1,87 $\beta$ : 1,96 $\gamma$ : 1,82 $\delta$ : 1,78
Balance en oxygène	- 21,6%
Enthalpie de formation	253,3 kJ/kg
Chaleur d'explosion	6197 kJ/kg
Facteur d'efficacité relative	1,7

## c) Applications du HMX

Le HMX est un explosif plus puissant que le TNT mais plus coûteux. Son usage est pour cette raison réservé à certaines applications spécifiques, essentiellement militaires. Ainsi, les applications du HMX sont essentiellement militaires. On en trouve notamment dans les têtes nucléaires [26], mais également dans certains types de munitions, comme les charges creuses par exemple [27]

En outre, l'octogène est aussi parfois dans des domaines civils, dans les explosifs à charges creuse pour creuser des puits de pétrole [28], [29], ou même pour creuser la surface d'astéroïdes. [30]

## 2) ONTA

## a) Synthèse de l'ONTA

Comme le HMX, l'ONTA (3-oxynitrotriazole, Figure 5) est un explosif secondaire ayant pour formule moléculaire  $C_2H_2N_4O_3$ . Découvert en 1905 [31], ce n'est que dans la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle que les études sur cette molécule démarrent vraiment [32], [33].

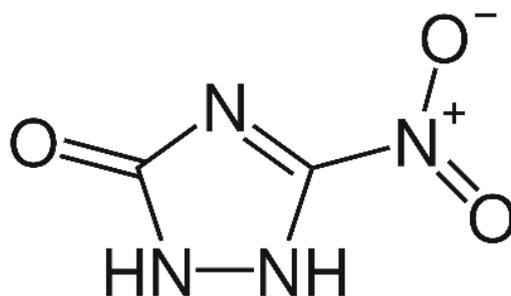


Figure 53 : Structure moléculaire de l'ONTA

La synthèse de l'ONTA est un procédé en deux étapes. La première est la préparation de la 1,2,4-triazolone à partir du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acide formique (Figure 6) [34].

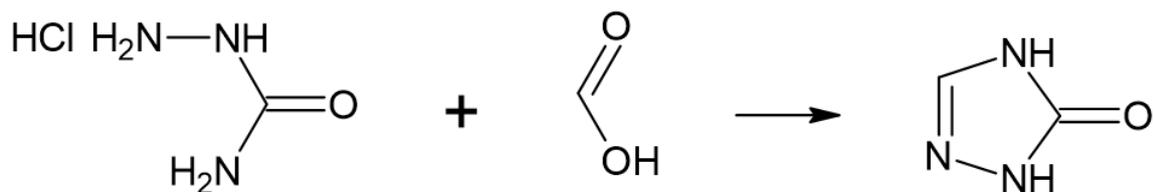


Figure 6 : Préparation de la 1,2,4-triazolone

Ensuite, on procède à la nitration de la triazolone obtenue. Plusieurs voies sont envisageables, et ont été résumées par Spear et al. (Figure 7, [33]). Avec un rendement de 82,6%, la méthode de Lee et al. semble cependant être la plus efficace. D'autres voies de synthèse ont été envisagées, notamment des synthèses « one-pot », mais sont moins optimales [35], [36]

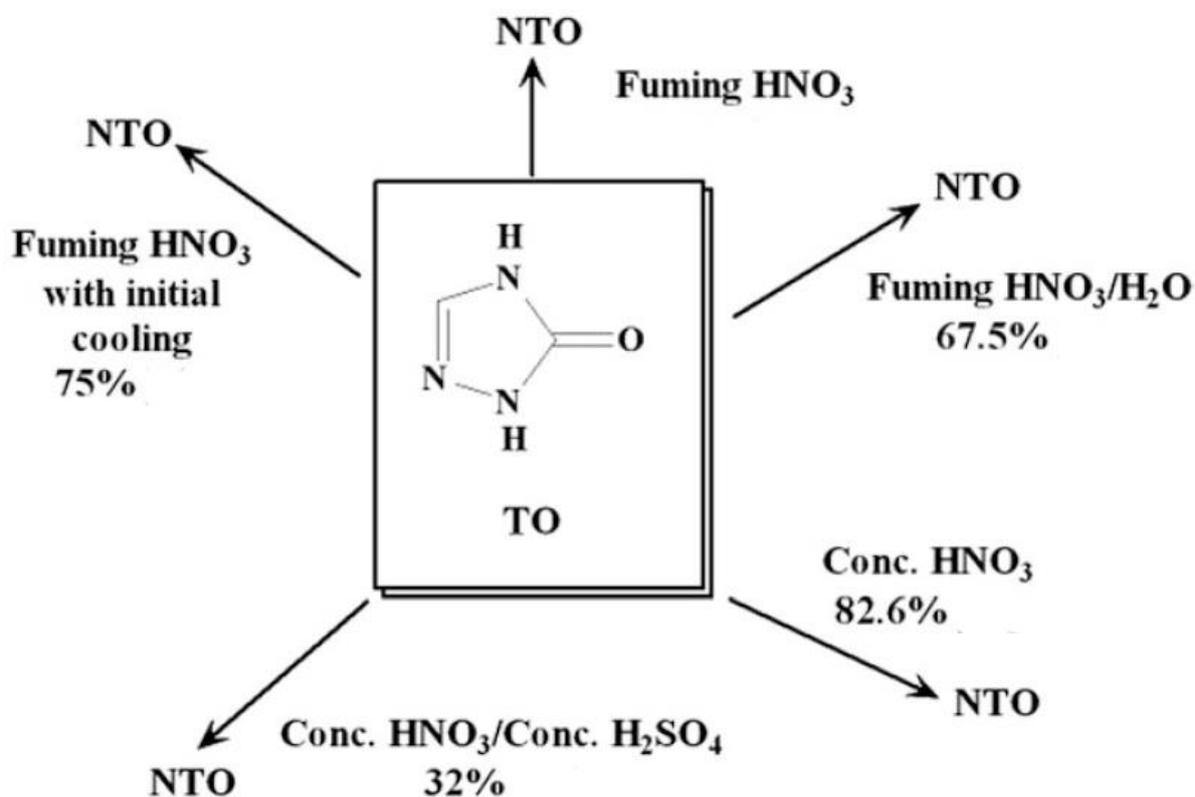


Figure 7 : différentes voies pour la nitration de la 1,2,4-triazolone [32], [37], [38], [39]

## b) Propriétés physico-chimiques de l'ONTA

Comme le HMX, l'ONTA possède plusieurs polymorphes : les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . La forme la plus couramment utilisée, et la plus simple à produire, est la phase  $\alpha$ . De plus, la phase  $\beta$  n'est pas stable dans le temps [34], [40].

Les propriétés physico-chimiques de l'ONTA sont décrites dans le tableau 4.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de l'ONTA [13]

Masse Molaire	130,1 g/mol
Vitesse de détonation (à la densité maximale théorique)	8564 m/s [32]
Densité	$\alpha$ : 1,92 $\beta$ : 1,87
Balance en oxygène	-24,6%
Enthalpie de formation	-129,4 kJ/mol [34]
Chaleur d'explosion	3148 kJ/kg
Facteur d'efficacité relative	1,6

Si les performances de l'ONTA sont plus faibles que celles du HMX ou du TNT, sa vitesse de détonation reste assez élevée. Toutefois, la propriété d'intérêt de l'ONTA ne réside pas dans ses performances, mais sa très faible sensibilité à l'impact. [33], [41], [42]

Quelle que soit la méthode de détermination du seuil de sensibilité, l'ONTA est moins sensible que le RDX, le HMX et la pentrite, et si des études préliminaires [42] annonçaient que l'ONTA était plus sensible que le TNT, d'autres ont montré l'inverse [37], [43].

De plus, la sensibilité à la friction de l'ONTA est également faible. L'écart avec les autres explosifs est cependant moins marqué que pour l'impact. Les différentes valeurs sont présentées dans le Tableau 5 [34].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau 5: Seuils de sensibilités à l'impact et à la friction de plusieurs explosifs [34]

Test	ONTA	HMX	RDX	Pentrite	TNT
BAM Impact (J) [44]	22	5	4,5	-	30
Hauteur H <sub>50</sub> (cm) [37], [44], [45]	>280	26	22	12	148
BAM Friction (N) [44]	>353	100	113-174	-	300

### c) Applications de l'ONTA

La faible sensibilité de l'ONTA en fait un candidat intéressant pour diminuer la sensibilité d'une munition. Par exemple, l'ONTA est un candidat de choix pour remplacer le RDX dans de nombreuses charges explosives, dans des munitions ou des carburants [34], [35].

Dans le domaine des applications civiles, l'ONTA a notamment été utilisé dans les compositions explosives génératrices de gaz assurant le gonflage des airbags, sa résistance aux impacts lui permettant de ne pas réagir aux chocs trop légers [40], [46].

### 3) ONTA et HMX

Plusieurs études ont tenté de combiner les propriétés de l'ONTA et du HMX au sein d'un unique matériau ou composition. Ainsi, dès 2005, l'équipe de Kim *et al.* réussit à recouvrir des particules de HMX par des cristaux d'ONTA, par une technique de cristallisation. En 2008, le résultat est reproduit, avec cette fois l'utilisation d'un solvant aqueux. Les cristaux de HMX sont effectivement rendus moins sensibles à l'impact, en passant d'un seuil de 4,6 J à 8,2 J. En revanche, aucune de ces deux études ne fait mention des performances du composite [47], [48].

Cet enrobage a également été effectué par Yang *et al.*, grâce à la technique de séchage de spray. Comme pour les enrobages précédents, les performances de ce matériau n'ont pas été mentionnées. Pour effectuer l'enrobage, les auteurs ont utilisé des tensioactifs, qui se trouvent ainsi mélangés au produit final, ce qui abaisse la pureté du matériau et risque d'atténuer ses performances réactives [49].

En 2013, le cocrystal ONTA/HMX est évoqué une première fois par Lin *et al.* Dans leurs travaux, ils démontrent la possibilité théorique de l'existence du cocrystal équimolaire ONTA/HMX 1:1, en calculant les énergies de liaison. Quatre structures théoriques, représentées en Figure 8, ont été considérées comme stables, grâce à la présence de liaisons hydrogène entre les deux précurseurs, et la conformation de chaise adoptée par l'octogène. Les vitesses et pressions de détonation de ces structures ont été estimées par le calcul, et sont comprises entre 8,55 et 8,83 km/s pour les vitesses et 33,13 et 36,31 GPa pour les pressions [50].

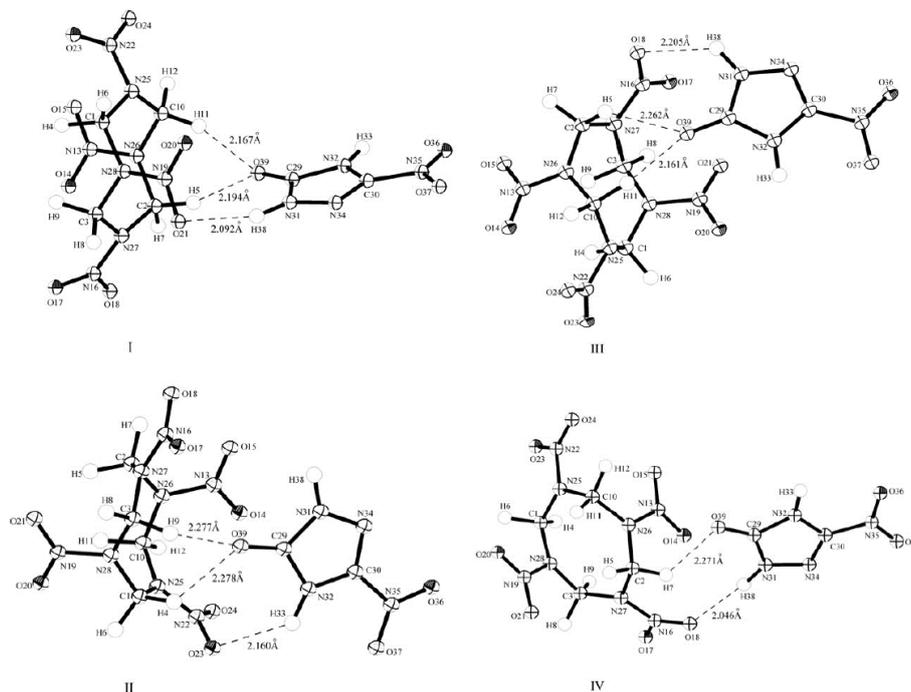


Figure 8 : structures stables calculées par Lin *et al.* [50]

Par la suite, en 2018, Li *et al.* affirment avoir réussi à produire le cocrystal ONTA/HMX, en suivant une technique de recristallisation par ajout d'anti-solvant. Si le seuil de sensibilité à l'impact a été remonté par rapport à celui du HMX pur, d'une  $h_{50\%}$  de 22,4 cm à 37,2 cm, aucune preuve cristallographique ou spectroscopique de l'existence de ce cocrystal n'est apportée dans l'étude. [51]

Enfin, en 2019, des premiers essais de cocrystallisation ont été menés au sein de l'Institut de Recherches Franco-Allemand de Saint-Louis, en utilisant le procédé d'évaporation

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

flash de spray. Le mélange obtenu, bien que très homogène, ne contenait pas de cocrystal. [52]

Même s'il se poursuit aujourd'hui, l'intérêt que porte la communauté scientifique au mélange ONTA/HMX n'est donc pas récent ; il est ravivé par la possibilité de mélanger ces matériaux à une échelle submicrométrique de manière homogène.

### III. Combinaisons de matériaux énergétiques

Les techniques pour mélanger les matériaux énergétiques sont nombreuses. Elles vont des procédés les plus basiques, où deux poudres sont mélangées dans un récipient, aux méthodes les plus avancées pour mélanger les matériaux au sein même de leurs structures cristallines, en passant par les solvates, les composés d'inclusion, les insertions dans des matrices polymères... [53] Dans cette thèse, outre le mélange physique basique, deux formes de mélanges ont principalement été étudiés : les cocristaux et les structures cœur-coquille.

#### 1) Les cocristaux

##### a) *Définition*

Parmi les différentes manières de combiner les matériaux énergétiques, la plus intime est la création de cocristaux. Cette façon de faire reste cependant la plus méconnue, car les définitions du terme « cocrystal » sont multiples et diffèrent selon les études. Ainsi, on retrouve dans la littérature de nombreuses utilisations du terme pour des composés différents [54]. La cocrystallisation est un procédé découvert en 1884 par Wöhler, avec la cocrystallisation de la benzoquinone et de l'hydroquinone.

Les premiers cocristaux composés de matériaux énergétiques sont quant à eux apparus beaucoup plus récemment, en 2011, avec la production du cocrystal équimolaire CL-20 (2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane)/TNT [55].

La définition donnée par la US Food and Drugs Administration (FDA) est la plus restrictive et est un bon point de départ : un cocrystal est un solide cristallin composé de deux espèces ou plus au sein de la même maille cristalline [54]. Pourtant elle ne permet pas le distinguo entre un cocrystal et un sel. Il faut, pour réussir à distinguer les deux termes, s'intéresser à la nature des liaisons entre les molécules : des liaisons neutres formeront un cocrystal, là où des liaisons à base d'échange électroniques formeront des sels [53], [56].

Une grande majorité des cocristaux sont composés de deux molécules, mais des études concernant des cocristaux à trois précurseurs commencent à apparaître [57].

### *b) Préparation*

Avant d'entreprendre les expériences de production de cocristaux, une étape de calcul et de simulation a lieu. En effet, il est important de savoir si les cocristaux envisagés peuvent exister, et donc si leurs composants peuvent naturellement s'arranger dans des conformations favorables [58].

Plusieurs façons de préparer les cocristaux ont été décrites dans la littérature. Une grande partie de ces techniques impliquent l'utilisation d'un solvant. Ces dernières sont illustrées en Figure 9 [59].

La plus simple consiste à saturer une solution du composé le plus soluble et d'y ajouter le composé le moins soluble [60]. D'autres études arguent cependant que les solubilités des composants du cocrystal doivent être similaires, sinon seul le précurseur le moins soluble précipiterait [59]. Cette méthode a en revanche plusieurs défauts : d'abord, trouver un solvant adéquat peut s'avérer être difficile. Ensuite, elle conduit souvent à un mélange de cocrystal et du précurseur le plus soluble pur, ce qui rend le produit visé difficile à isoler, et abaisse donc le rendement.

Une autre technique possible est la technique de séchage de spray (*spray drying*). Cette technique permet d'obtenir des poudres sèches à partir de solutions ou d'émulsions. Par cette technique, la production de cocristaux peut se faire de manière continue, ce qui est

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

un avantage du point de vue de l'industrialisation. En revanche, la quantité produite est faible [59].

La technique de « mise en pâte » (*slurry technique*) est également envisagée pour la production de cocristaux. Les précurseurs sont maintenus en suspension dans une quantité minimale de solvant, qui s'évapore lentement [59], [60].

La technique de cryodessiccation (*vacuum-freeze drying*) a également été utilisée pour produire des cocristaux. Les précurseurs sont dissous dans un solvant, qui est ensuite refroidi jusqu'à l'état solide et placé sous vide. Un filtre est placé sur le bécher et, après sublimation du solvant, on récupère un solide au fond du bécher [59], [61]. Par la nature solide du solvant, les particules ne peuvent y croître et s'agglomérer, rendant ce procédé efficace pour la production de matériaux nanométriques.

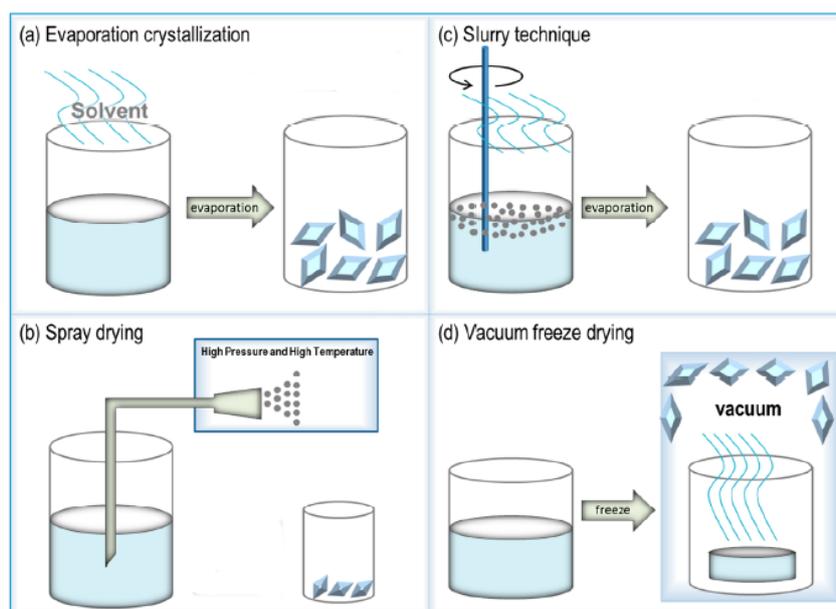


Figure 9 : Techniques de cocrystallisation impliquant un solvant [59]

Dernièrement, le mélange par résonance acoustique, au moyen du RAM, a beaucoup été utilisé pour produire des cocristaux. Cette technique permet un mélange très intime des précurseurs, grâce à une accélération équivalente à 80 G. La mise en œuvre de l'expérience est très simple : les poudres sont placées dans l'appareil, en présence d'une faible quantité de solvant (environ 30  $\mu\text{L}$  pour 100 mg de solide). La phase liquide active la cocrystallisation des précurseurs [62], [63].

D'autres approches ne nécessitent cependant pas de solvant. La technique d'extrusion thermofusible en fait partie : les précurseurs préalablement mélangés sont envoyés dans une vis sans fin chauffée, ce qui leur permet d'interagir de manière homogène pendant leur fusion. En sortie de procédé, le mélange est refroidi pour permettre la recristallisation. Cette technique nécessite donc que les produits mis en œuvre puissent fondre, ce qui constitue un facteur limitant [64], [65].

### *c) Caractérisation*

Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les cocristaux. Tout d'abord, la diffraction de rayons X (DRX) sur poudres et sur monocristal (SXRD) permet d'identifier la présence ou non d'un cocrystal, en montrant des diffractogrammes avec des nouveaux pics et/ou des décalages de pics existants. Seule cette analyse permet de conclure quant à la présence d'un cocrystal.

Les analyses par spectrométries Raman et infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) permettent également de mettre en évidence la formation d'un cocrystal, qui aura un spectre différent de ses précurseurs [66].

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et calorimétriques différentielles à balayage (DSC) permettent d'identifier les différences entre les comportements thermiques du cocrystal et ceux de ses précurseurs.

L'analyse élémentaire permet, dans le cas où les atomes composant les précurseurs diffèrent, de déterminer la composition molaire du cocrystal.

### *d) Exemples de cocristaux énergétiques*

Comme cela a été mentionné précédemment, le premier cocrystal énergétique réalisé fut un cocrystal équimolaire CL-20/TNT. Ce dernier possède des propriétés différentes de ses précurseurs, comme cela est montré dans le Tableau 5, tiré d'une publication de Guo *et al.* [67] La sensibilité à l'impact est mesurée ici avec la hauteur  $h_{50}$  pour laquelle le

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

composé a 50% de chance de réagir. On remarque que le cocrystal obtenu possède des propriétés intermédiaires entre ses deux composants.

Le CL-20 est un explosif qui cocrystallise assez facilement. Par exemple, il peut cocrystalliser avec le MDNT (1-méthyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole) [63], la naphtoquinone ou la para-benzoquinone pour ne citer que ces molécules [68].

Tableau 6: Comparaison des propriétés du cocrystal CL-20/TNT et de ses précurseurs [67], [69], [70]

Propriété	Cocrystal CL-20/TNT	TNT	CL-20
Densité	1,91	1,63	2,04
Point de fusion (°C)	133,8	80,9	210
Vitesse de détonation (m/s)	8600	6900	9500
Pression de détonation (Gpa)	35	21	43
Sensibilité à l'impact ( $h_{50\%}$ , cm)	99	>275	47

Le CL-20 peut également cocrystalliser avec le HMX, dans un mélange en proportion CL-20:HMX 2:1. Le produit obtenu présente une sensibilité équivalente à celle du HMX, mais sa vitesse de détonation est comparable à celle du CL-20 [71]. Ainsi, la cocrystallisation apparaît bien comme un moyen efficace de combiner des matériaux énergétiques pour créer des composites aux propriétés particulières.

## 2) Les structures cœur-coquilles

### a) Définition

Les structures cœur-coquilles sont composées de plusieurs éléments : un au centre, le « cœur », et l'autre en surface, la « coquille » qui englobe le cœur. Dans la littérature, ces structures sont désignées par la formule cœur@coquille. L'enrobage peut impliquer la présence de réactions chimiques. On distingue alors deux principaux types d'enrobage : l'enrobage physique et l'enrobage chimique. De plus, selon les matériaux utilisés, les enrobages sont également classés selon leur nature : organique-organique,

organique-inorganique ou inorganique-inorganique, ce dernier type d'enrobage étant le plus commun [72].

Les matériaux utilisés sont logiquement choisis selon les applications souhaitées pour le produit final. En général, le cœur sera la molécule dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le rôle de la coquille peut être alors de protéger le cœur de l'environnement ou des sollicitations extérieures, ou bien au contraire de rendre son intégration dans le milieu plus facile, en modifiant par exemple ses propriétés superficielles, optiques, catalytiques... En résumé, la présence d'une coquille permet parfois la combinaison des propriétés d'intérêts des deux composants [72].

Les structures cœurs-coquilles peuvent présenter des morphologies différentes (Figure 10). Ainsi, les structures peuvent avoir une forme sphérique ou polygonale, avec une coquille remplie complètement ou partiellement. Elles peuvent aussi comporter plusieurs petits cœurs au sein d'un même coquille, ou des couches concentriques de coquille et de cœur [73], [74], [75]

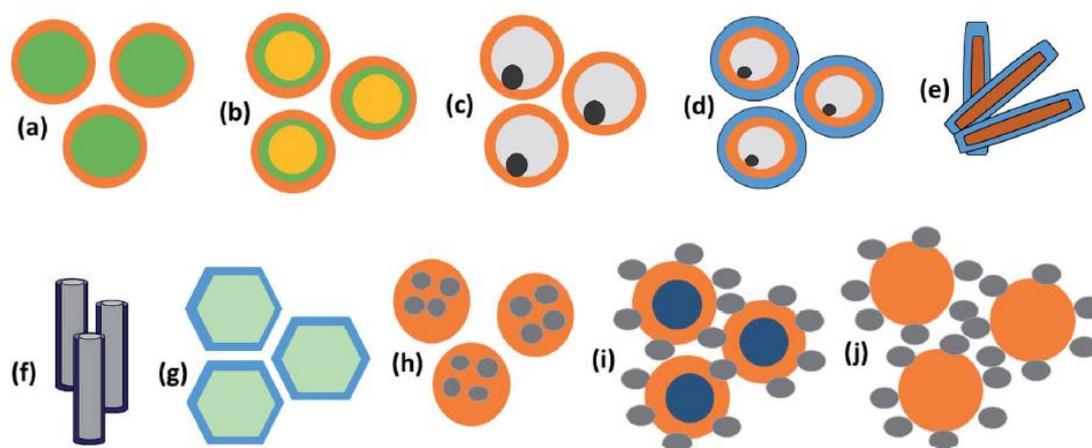


Figure 10: Différentes structures cœur-coquille. a) cœur-coquille sphérique ; b) cœur-coquille multi-couches ; c) cœur-coquille partiellement rempli ; d) cœur-coquille partiellement rempli multi-couches ; e) cœur-coquille en sticks ; f) cœur-coquille en tubes ; g) cœur-coquille hexagonal ; h) cœurs multiples dans une unique coquilles ; i) cœur-coquilles support ; j) cœur à coquille partielle [74], [75].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

En comparaison avec un cocrystal, la structure cœur-coquille est plus simple à élaborer, puisqu'elle ne nécessite pas d'interactions chimiques ou physiques entre les composants.

### *b) Préparation*

Comme pour les cocristaux, plusieurs approches existent pour former les structures cœur-coquille. Deux manières d'envisager la synthèse sont possibles : l'approche descendante (*top-down*) ou l'approche ascendante (*bottom-up*). La première manière consiste à miniaturiser un matériau pour lui donner la forme voulue. Elle est a priori la plus simple : elle utilise en général des moyens physiques, comme le broyage, pour donner la forme voulue au matériau. A l'inverse, la deuxième approche part de petites particules qui vont croître, et utilise plutôt des procédés chimiques, afin de créer naturellement la forme souhaitée [73].

Une autre manière d'envisager l'élaboration de ces composés est soit de synthétiser le cœur, puis de le recouvrir, soit de former une coquille et d'y insérer un cœur, ou bien encore de créer les deux de manière simultanée [75].

En dehors de ces principes, il existe une multitude de manières de produire les structures cœur-coquilles. Ces manières dépendent de la nature des composés. Dans cette étude, nous nous intéresserons quasiment exclusivement aux méthodes utilisées pour la préparation de structures comportant des matériaux énergétiques.

- **Structures cœur-coquilles explosif-polymère**

Enrober un explosif par un polymère est une méthode assez courante pour protéger l'explosif, d'autant plus que le polymère peut également être utilisé comme liant de la composition [76]. Plusieurs procédés permettent d'élaborer ce type de matériau.

#### La méthode de « water-slurry »

Cette méthode présente les avantages d'être simple à mettre en œuvre et de pouvoir être réalisée avec un grand nombre de polymères. Elle est donc la méthode la plus couramment utilisée. L'explosif est placé en suspension dans de l'eau ; une solution de polymère dans un solvant organique est alors ajoutée au milieu. Les solvants sont

évaporés et le produit peut être collecté. Cette méthode est schématisée en Figure 11 [76].

Cette méthode a notamment été utilisée pour produire des structures RDX@PBHT [77] ou HMX@Viton [78]. De plus, il a été montré avec le PBX 9501 que les paramètres expérimentaux utilisés, comme la température ou l'agitation, peuvent également influencer sur les caractéristiques du produit final [79].

Cependant, l'immersion dans l'eau de particules de petites tailles peut entraîner des agglomérations de particules en raison du mûrissement d'Ostwald [80]. Cette méthode n'est donc pas applicable à des particules de granulométrie nanométrique.

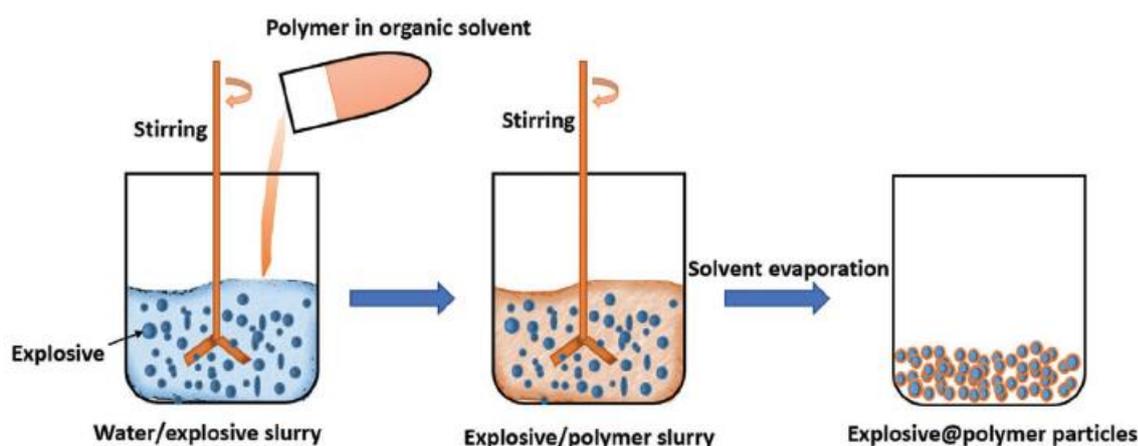


Figure 11: Schéma de la méthode "water-slurry" [76]

#### La méthode de polymérisation in-situ

Cette méthode consiste à recouvrir le matériau de cœur par un monomère via un phénomène d'adsorption, puis à faire polymériser ce dernier. La coquille ainsi créée est plus solidement attachée au cœur par rapport à la technique précédente, et le recouvrement est plus efficace, permettant l'utilisation de moins de matière non-énergétique [76].

Cette méthode a notamment été utilisée pour recouvrir du RDX, du HMX et du CL-20 par des résines de mélamine-formaldéhyde ou d'urée-formaldéhyde [81], [82].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Bien que le nombre de monomères utilisés à cette fin soit encore faible, cette approche semble néanmoins être prometteuse pour l'élaboration de compositions explosives à base de polymères.

### La méthode par microémulsion

Cette méthode est utilisée principalement pour créer des particules de petite granulométrie. L'explosif est d'abord placé dans une phase huileuse, mélangée ensuite à une phase aqueuse contenant tensioactifs et polymère. Une fois émulsifié, le solvant est évaporé et les structures cœur-coquille sont récupérées [76]. A l'inverse de la méthode « water-slurry », l'utilisation de tensio-actifs et la formation de micelles permettent d'empêcher les agglomérations de particules [83].

Cette technique a notamment été utilisée pour l'enrobage de HMX par du TPEE (thermoplastic polyester-ether elastomer), et du CL-20 par du EVA (acétate d'éthylène de vynile) [84], [85].

En revanche, en raison du grand nombre de molécules impliquées dans la mise en œuvre de cette technique, le produit final risque de ne pas avoir une pureté optimale, avec par exemple des tensioactifs qui restent dans la coquille.

### La méthode par précipitation dans un fluide supercritique

Cette méthode consiste à induire une expansion rapide d'une solution supercritique d'explosif. L'exemple de l'élaboration de la structure RDX@PS (polystyrène) est représenté en figure 12. [76], [86]

Elle permet de produire des structures cœur-coquilles de tailles nanométriques, mais cette fois sans risque de polluer le produit final. Par rapport aux techniques de précipitations avec des solvants classiques, les fluides supercritiques permettent un meilleur contrôle de la précipitation et une efficacité accrue.

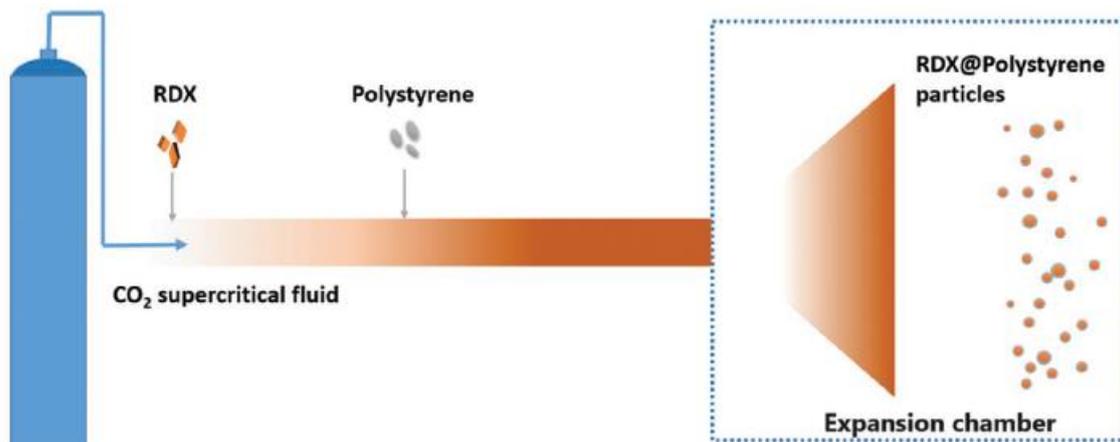


Figure 12: Schéma de la méthode de précipitation dans un fluide supercritique[76]

- **Structures cœur-coquilles explosif-explosif**

L'enrobage par un polymère permet de protéger l'explosif au cœur de la particule, mais la présence d'un matériau non-énergétique diminue la performance de la composition. D'autres enrobages permettent de former des structures cœur-coquille ne comportant que des matériaux énergétiques.

### La méthode par cristallisation

C'est la méthode la plus simple, qui est utilisée dans une multitude de domaines. Elle consiste à faire cristalliser la coquille, par refroidissement du milieu, sur les particules cœurs. Dans cette technique, le solvant et la concentration des espèces, ainsi que le gradient de température sont les paramètres les plus importants [76].

C'est la méthode utilisée par Kim *et al.* pour enrober du HMX par de l'ONTA (Partie II.3) [47], [48].

### La méthode par l'utilisation de solvant/antisolvant

Cette méthode est basée sur la différence de solubilité des composants dans deux solvants distincts. Une solution concentrée est préparée dans un bon solvant du matériau d'intérêt. Cette solution est alors mélangée à un excès de solvant dans lequel le matériau possède une mauvaise solubilité : la solubilité dans le mélange de solvant est alors moins bonne que dans le premier solvant, et le composé recristallise [76].

Cette méthode présente l'avantage de permettre la recristallisation du matériau de cœur également. Ainsi, on peut préparer les structures cœur-coquille en « one-pot. » De plus, cette technique permet également de produire des particules de petite granulométrie, alors que la technique précédente se prête moins bien à l'exercice.

Une structure HMX@TATB a été produite de cette manière [87]. En combinant cette méthode avec la méthode « water-slurry », des structures cœur-coquille HMX@TNT-polymère et RDX@TNT-polymère ont été également produites. [88], [89]

### La méthode par ultrasonication

Cette méthode repose sur le principe de cavitation : les ondes ultrasonores intenses induisent l'apparition de petites bulles au sein du milieu. Ces bulles, en implosant, vont apporter localement une énergie au milieu. En modifiant au préalable les surfaces des matériaux étudiés, cette énergie permettra l'adhésion de la coquille sur le cœur. A l'inverse des techniques précédentes, celle-ci n'implique pas de recristallisation et n'est basée que sur une adhésion surfacique [76].

Une structure HMX@TATB a été produite par cette technique en modifiant au préalable la surface du HMX à l'aide d'une solution d'Estane dans le dichloroéthane. La suspension du HMX modifié dans de l'eau a été mélangée avec une suspension aqueuse de TATB, puis le mélange a été exposé aux ultrasons. Il est à noter que la durée de sonication influe grandement sur les propriétés du produit final [90].

### La méthode par broyage mécanique à boules

Cette méthode consiste à broyer les particules d'étude au sein d'un liquide. Ce liquide ne doit dissoudre aucun des constituants et a la double fonction de faciliter la dispersion des composants, et de dissiper la chaleur produite lors du broyage. Une illustration du principe de fonctionnement est proposée en Figure 13 [91]. Si cette technique permet d'obtenir un composé très pur, puisque peu d'additifs sont nécessaires, elle est néanmoins limitée par l'agglomération qu'elle engendre dans les matériaux [76].

Cette méthode a notamment été utilisée pour produire des structures HMX@TATB, en utilisant des boules en silice [92].

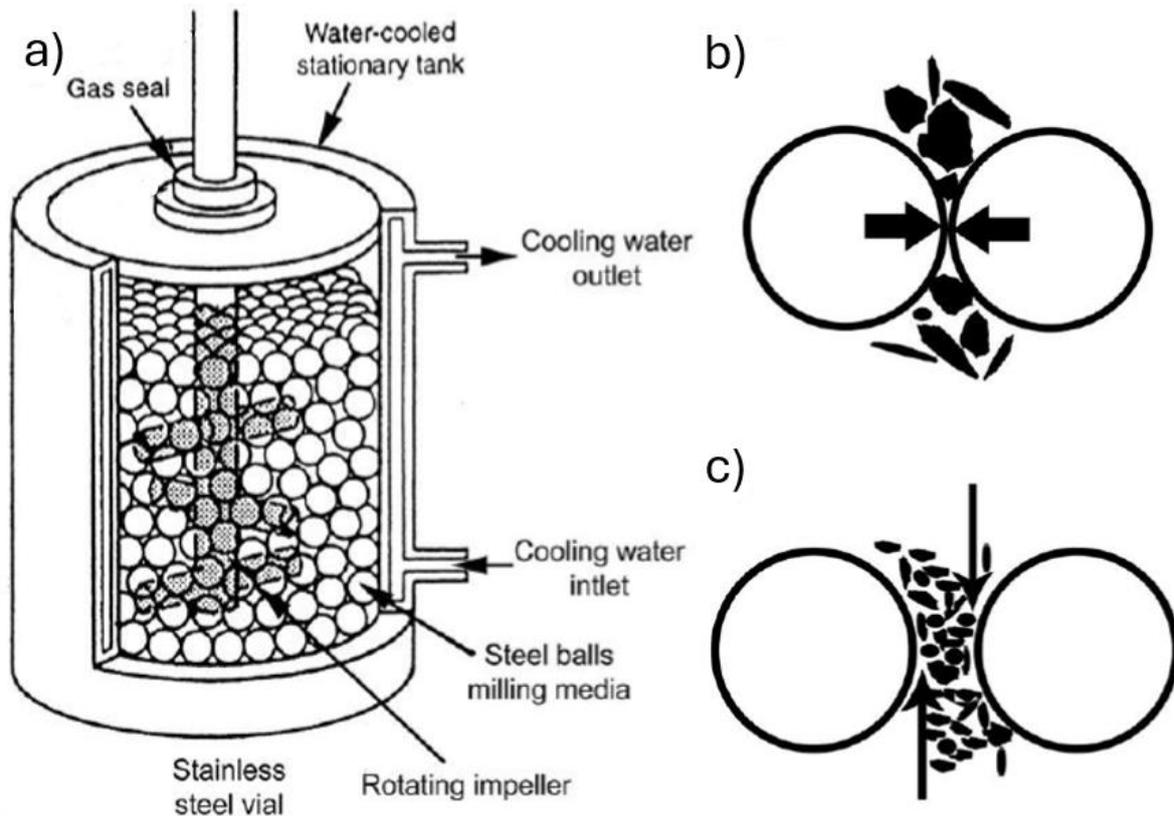


Figure 13: Schéma de principe du broyage mécanique à boules. a) schéma de l'appareil ; b) force d'impact à laquelle sont soumises les particules ; c) contrainte de cisaillement à laquelle sont soumises les particules. [91]

### La méthode de séchage de spray

Cette dernière méthode est également utilisée dans de nombreux domaines. Une solution est nébulisée dans une chambre chauffée, ce qui permet l'évaporation rapide du solvant. Le principal avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle s'effectue en une seule étape. En outre, la force capillaire au sein des gouttes réduit l'agglomération des particules cœur (ou coquille) entre elles-mêmes [76]. Cette technique est facilement transposable à plus grande échelle, et peut se faire de manière continue.

Cette technique a été utilisée pour produire des structures HMX@ONTA [49] et HMX@TATB [93].

Cette méthode s'apparente au procédé de Spray Flash Evaporation (SFE), utilisé dans cette thèse, et qui sera décrit dans la partie IV de ce chapitre.

### c) Caractérisation

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser les structures cœur-coquilles. En premier lieu, les microscopies électroniques à balayage et à transmission (MET), permettent de caractériser la morphologie des mélanges. Ainsi, on peut déterminer si la coquille est continue, si elle est composée de gros ou petits grains, ou si au contraire elle est répartie de façon inhomogène.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) peut être utilisée pour caractériser la composition des mélanges. L'intégration des signaux attribués aux différents protons permet en effet de calculer le ratio molaire entre le matériau de cœur et celui de la coquille des particules. L'analyse élémentaire permet également l'accès à cette information, si les molécules impliquées possèdent des atomes différents ou dans des proportions différentes.

La spectroscopie Raman, et plus particulièrement la diffusion Raman exaltée de surface (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) permet de distinguer les différents composants du mélange, donnant ainsi une idée de la structure du mélange. [94]

### d) Exemples de structures cœur-coquille énergétiques

Dans la grande majorité des cas, les enrobages de matériaux énergétiques visent à désensibiliser un explosif. Ainsi, la coquille permettrait d'isoler le cœur et de le protéger des sollicitations extérieures. L'usage d'un matériau de coquille énergétique permet de ne pas dégrader les propriétés de l'explosif enrobé.

L'atténuation de la sensibilité et la conservation d'une bonne performance étaient les objectifs poursuivis par Kim *et al.* et par Yang *et al.* en synthétisant des matériaux de type HMX@ONTA par des procédés de cristallisation [47], [48] et de séchage de spray [49]. Ces chercheurs ont observé une désensibilisation du HMX mais n'ont pas testé les performances en détonation de ces compositions.

Une structure très étudiée dans la littérature est la structure HMX@TATB (triaminotrinitrobenzene). A l'instar de l'ONTA, le TATB est très peu sensible à l'impact, à la friction et à la température. Le TATB constitue donc un matériau de coquille idéal pour

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

désensibiliser les explosifs. Toutefois, son coût élevé le réserve à des applications à forte valeur ajoutée.

Pour la structure préparée par méthode de sonication, la sensibilité à l'impact est grandement diminuée, passant d'une  $h_{50}$  inférieure à 25 cm à une  $h_{50}$  supérieure à 112 cm. La sensibilité à la friction est quant à elle fortement abaissée [90]. Pour la méthode de broyage à boules, la  $h_{50}$  est relevée de 13,9 cm à 21,7 cm [92].

En somme, les structures cœur-coquilles sont également un bon moyen de changer les propriétés de matériaux énergétiques. De plus, les méthodes pour les produire sont plus simples et mieux maîtrisées que celles utilisées pour fabriquer des cocristaux.

### IV. Procédé d'Evaporation Flash de Spray (SFE)

Elaboré et breveté [95] au sein du laboratoire NS3E (UAR 3208, ISL/CNRS/Unistra), le procédé SFE permet la production continue de matériaux organiques, inorganiques ou hybrides, sous forme de poudres de granulométrie submicrométrique.

Au cours de cette étude, il a été utilisé pour produire différentes formes de mélanges ONTA/HMX.

## 1) Principe

Le principe du procédé SFE est simple, et rappelle quelque peu le procédé de séchage de spray. Une solution sous pression est nébulisée à travers une buse chauffée dans une chambre d'atomisation sous vide. Le solvant est évaporé de manière quasi-instantanée (*flash evaporation*) et les composés dissous cristallisent sous forme de particules de petite taille. La poudre est ensuite collectée dans des filtres. Le réacteur SFE et son schéma de principe sont présentés en Figures 14 et 15 [96].

Ainsi, la rapidité de l'évaporation du solvant empêche les particules de croître lors de la cristallisation, permettant ainsi d'atteindre des tailles submicroniques voire nanométriques.

Deux zones sont à distinguer : la zone haute pression et la zone basse pression. La première comprend la buse et les réservoirs : l'un contient la solution à nébuliser, l'autre du solvant pur. La pression de cette zone est fixée entre 20 et 40 bar. La buse est chauffée à l'aide d'un collier, dont la température est contrôlée par un régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID). La température de la buse est généralement fixée entre 110 et 160°C. En règle générale, une température élevée produit des particules plus petites.

La deuxième zone contient la chambre et les filtres. La pression y régnant est de l'ordre de 5 mbar. Un système de vannes permet de changer la direction du flux d'aspiration, permettant ainsi d'ouvrir la zone d'un filtre pour le changer et récupérer le produit tout en continuant à collecter l'échantillon produit dans l'autre filtre [95].



Figure 14: Réacteur SFE

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

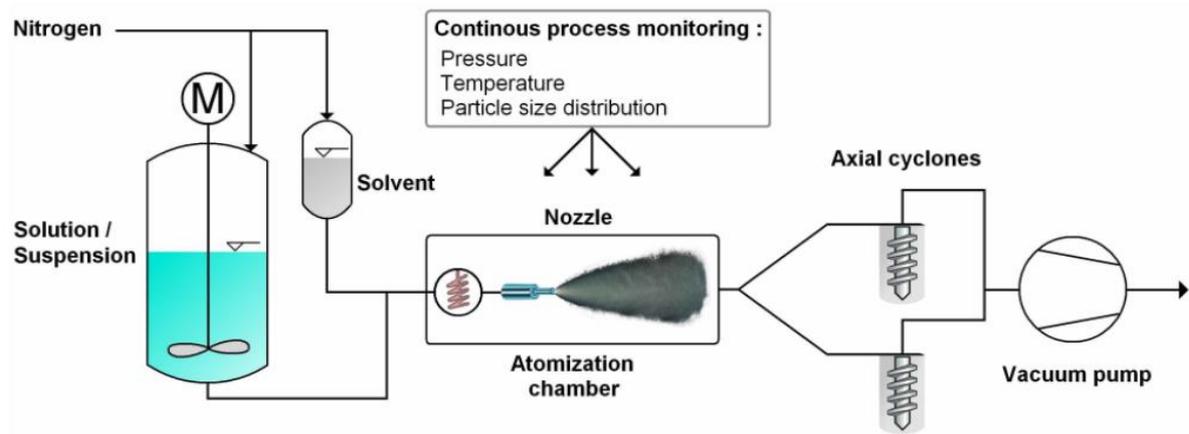


Figure 15 : schéma de principe du procédé SFE [96]

La présence d'un deuxième réservoir rempli de solvant permet d'assurer la continuité du spray quand la solution est épuisée, ce qui permet de conserver l'équilibre thermique dans la buse en attendant le réapprovisionnement en solution. On peut également utiliser une pompe de gavage pour alimenter constamment la buse en solution, et ainsi produire de la poudre de manière continue.

La polyvalence du procédé SFE est illustrée par le nombre important de paramètres qui peuvent varier. Outre les paramètres techniques du procédé (température, pression, débit...), il faut également prendre en compte les propriétés intrinsèques des espèces utilisées, notamment des solvants, dont la viscosité et la température d'ébullition, jouent un rôle primordial dans le procédé.

Enfin, le procédé SFE permet d'élaborer des matériaux ayant différentes structures. La production de dispersions amorphes, de nanocristaux, mais surtout de nanocristaux et de structures cœur-coquille ont été observées expérimentalement avec des matériaux énergétiques ou inertes [97].

## 2) Applications du procédé SFE

Le procédé SFE a déjà été mis en œuvre pour produire une grande variété de matériaux. Dans le domaine pharmaceutique par exemple, le procédé SFE a permis la nanocristallisation de médicaments et de substances actives comme le furosémide [99] ou encore la caféine [98].

Dans le domaine énergétique, le SFE a été utilisé pour submicroniser plusieurs explosifs, comme le TNT, le RDX et le HMX [99], [100], [101]. Les molécules sur lesquelles le procédé est utilisé voient leurs seuils de sensibilités modifiés, ce qui peut présenter un intérêt certain pour la désensibilisation de certains matériaux.

En submicronisant la pentrite par le procédé SFE, on produit une fine poudre qu'il est possible de mélanger avec une thermite, créant ainsi une NSTEX (pour NanoStructured Thermites and Explosives). Ces composés permettent de faire transiter en détonation des explosifs secondaires sans utiliser d'explosif primaire, grâce à une transition TDD (*Deflagration to detonation*) [102], [103].

Des matériaux énergétiques inorganiques, comme le perchlorate de potassium, ont également été submicronisés par ce procédé [104].

Outre qu'il permette de miniaturiser la taille des particules de matériaux purs, le procédé SFE permet également de produire des matériaux composites. Ainsi, l'hexolite RDX/TNT (60:40) et l'octolite HMX/TNT (60:40) ont pu être produits, en granulométrie submicrométrique [105], [106].

Le SFE permet également la production de cocristaux. Le cocrystal CL-20/TNT (ratio molaire 1:1) ainsi que le cocrystal HMX/TNT (ratio molaire 2:1) ont tous deux été obtenus, sous la forme de poudres nanométriques [98].

Enfin, des particules cœur-coquille à base de RDX et de nanodiamants ont également été produites par SFE, à partir de suspensions de nanodiamants [96], [107]. Ainsi, il apparaît clairement que le procédé SFE est une méthode intéressante pour structurer un mélange ONTA/HMX grâce à son large champ d'action. Le Tableau 7 dresse un résumé des différentes techniques de mélange de matériaux énergétiques décrites dans ce chapitre.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau 7: Comparaison des différentes méthodes de mélanges des matériaux énergétiques

Méthode	Production de cocristaux	Production de structures cœur-coquilles	Avantages	Inconvénients
SFE	Oui	Oui	Production continue. Transposable à grande échelle. Produits submicrométriques. Produits purs.	Difficulté de mise en œuvre.
Evaporation simple	Oui	Oui	Simplicité de mise en œuvre.	Produits à faible pureté.
Séchage de spray	Oui	Oui	Production continue. Transposable à grande échelle. Produits purs.	Difficulté de mise en œuvre.
Mise en pâte	Oui	Non*	Faible quantité de produits mise en œuvre.	Rendements faibles.
Cryodisseccation	Oui	Non*	Efficace pour obtenir des granulométries nanométriques.	Difficulté de mise en œuvre.
Mélange par résonance acoustique	Oui	Non*	Simplicité de mise en œuvre.	Appareil coûteux.
Extrusion thermofusible	Oui	Non*	Interaction homogène entre les produits.	Applicable uniquement aux produits fusibles.
Solvant/antisolvant	Non*	Oui	Possibilité de faire des préparations « one-pot. »	Besoin de trouver un duo solvant/antisolvant adapté.

Tableau 7: Comparaison des différentes méthodes de mélanges des matériaux énergétiques (suite)

Méthode	Production de cocristaux	Production de structures cœur-coquilles	Avantages	Inconvénients
Ultrasonication	Non*	Oui	Pas de changement d'état.	Modification préalable des surfaces requise.
Broyage mécanique à boules	Non*	Oui	Produits purs.	Agglomération des matériaux.
« Water-slurry »	Non	Oui	Simplicité de mise en œuvre. Applicable à beaucoup de polymères.	Utilisable uniquement avec un mélange explosif/polymère. Non-applicable aux petites granulométries.
Microémulsion	Non	Oui	Applicable aux petites granulométries.	Utilisable uniquement avec un mélange explosif/polymère. Pureté faible.
Précipitation dans un fluide supercritique	Non	Oui	Applicable aux petites granulométries. Meilleur contrôle de la précipitation.	Difficulté de mise en œuvre.
Polymérisation in-situ	Non	Oui	Attache solide de la coquille sur le cœur. Recouvrement plus efficace.	Utilisable uniquement avec un mélange explosif/polymère.

\*La mention « Non » ne signifie pas l'impossibilité d'atteindre la structure voulue avec la méthode en question, mais l'absence à ce jour de preuve d'utilisation de la méthode en question pour obtenir la structure.

### Conclusion

Octogène et ONTA ont tous deux des propriétés intéressantes : le premier est très puissant, et le deuxième très insensible. Des études ont donc été menées pour combiner ces deux propriétés au sein d'un même matériau, ou d'une même composition. Elles portent principalement sur leur cocrystallisation des deux précurseurs et sur l'enrobage de l'un par l'autre.

Les études traitant de la cocrystallisation de matériaux énergétiques étant de plus en plus nombreuses, de plus en plus de cocristaux énergétiques ont été produits, certains étant d'ailleurs composés de HMX, et de plus en plus de techniques de cocrystallisation ont été développées. Cependant, les études concernant la cocrystallisation de l'ONTA et du HMX sont encore rares et incomplètes : en effet, même si le cocrystal ONTA/HMX a été étudié de manière théorique, il n'a à ce jour pas été produit.

Les études portant sur les structures cœur-coquilles sont moins récentes que celles sur la cocrystallisation, et les techniques de préparation décrites sont donc plus nombreuses. A l'inverse du cocrystal ONTA/HMX, des matériaux produits par enrobage de l'octogène par l'ONTA ont déjà été élaborés. Cependant, l'étude de ces matériaux reste incomplète, notamment vis-à-vis de leurs comportements réactifs (en détonation).

Cocrystallisation et enrobage sont donc deux approches prometteuses pour allier la performance du HMX avec la faible sensibilité de l'ONTA. Des travaux antérieurs ont déjà démontré la capacité du procédé SFE à produire ces deux types de structures. Cette technique pourrait donc nous permettre de mélanger ONTA et HMX, de manière à obtenir l'une et/ou l'autre des structures souhaitées.

## Bibliographie

- [1] M. Thevenin, *Détonique théorique*. E.N.S.T.A., 1981. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=LbWVAAAACAAJ>
- [2] J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives*, Royal Society of Chemistry. in RSC paperbacks. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 2004. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=8j35pkzic34C>
- [3] J.-E. Berthe, « Amélioration des explosifs par ajustement de leur balance en oxygène lors de la cristallisation par Evaporation Flash de Spray », Université de Strasbourg, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2018STRAE023/document>
- [4] Henry. Eyring, R. E. Powell, G. H. Duffy, et R. B. Parlin, « The Stability of Detonation. », *Chem. Rev.*, vol. 45, n° 1, p. 69-181, août 1949, doi: 10.1021/cr60140a002.
- [5] Mathieu Didier et Beaucamp Sylvain, « Matériaux énergétiques », *Tech. Ing. Phys. Chim.*, vol. base documentaire : TIP053WEB, n° ref. article : af6710, oct. 2004, doi: 10.51257/a-v1-af6710.
- [6] V. Pletz, *Russian Journal of General Chemistry*, p. 173-178, 1935.
- [7] W. C. Lothrop et G. Richard. Handrick, « The Relationship between Performance and Constitution of Pure Organic Explosive Compounds. », *Chem. Rev.*, vol. 44, n° 3, p. 419-445, juin 1949, doi: 10.1021/cr60139a001.
- [8] R. Matyáš et J. Pachman, *Primary Explosives*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-28436-6.
- [9] Osmont Antoine, « Poudres, explosifs et artifices », *Tech. Ing. Phys. Chim.*, vol. base documentaire : TIP053WEB, n° ref. article : af6715, nov. 2021, doi: 10.51257/a-v1-af6715.
- [10] J. Quinchon, J. Tranchant, et M. Nicolas, *Les poudres, propergols, explosifs tome 3 : les poudres pour armes*, Technique et Documentation. Lavoisier, 1986.
- [11] J. Ehrhardt, « Allumage laser de poudres propulsives à vulnérabilité réduite : influence du taux de nitrocellulose sur les conditions de pyrolyse et d'inflammation », Université d'Orléans, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2020ORLE3135/document>
- [12] P. W. Cooper, *Explosives engineering*. New York: VCH Publ, 1996.
- [13] R. Meyer, J. Köhler, et A. Homburg, *Explosives*, 6th, completely rev. ed éd. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [14] Ministère des Armées et Direction Générale de l'Armement, « La lettre IPE 50 », janvier 2023.
- [15] J. L. Maienschein, « Estimating Equivalency of Explosives Through A Thermochemical Approach », in *Report Number: UCRL-JC-147683*, Research Org.: Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, CA (United States), juill. 2002. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/15002352>
- [16] W. E. Bachmann et J. C. Sheehan, « A New Method of Preparing the High Explosive RDX », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, n° 5, p. 1842-1845, mai 1949, doi: 10.1021/ja01173a092.
- [17] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), « Toxicological profile for HMX », U.S. Department of Health and Human Services, 1997.
- [18] F. Goetz et T. B. Brill, « Laser Raman spectra of .alpha.-, .beta.-, .gamma.-, and .delta.-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine and their temperature dependence », *J. Phys. Chem.*, vol. 83, n° 3, p. 340-346, 1979.
- [19] P. D. Peterson, Y. Lee, D. S. Moore, R. J. Scharff, et G. R. Avilucea, « The evolution of sensitivity in HMX-based explosives during

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

the reversion from delta to beta phase », *AIP Conf. Proc.*, vol. 955, p. 987-990, 2007, doi: 10.1063/1.2833297.

[20] C. P. Achuthan et C. I. Jose, « Studies on octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) polymorphism », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 15, p. 271-275, 1990.

[21] C. S. Choi et H. P. Boutin, « A study of the crystal structure of  $\beta$ -cyclotetramethylene tetranitramine by neutron diffraction », *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 26, n° 9, p. 1235-1240, sept. 1970, doi: 10.1107/S0567740870003941.

[22] R. E. Cobbleidick et R. W. H. Small, « The crystal structure of the  $\delta$ -form of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane ( $\delta$ -HMX) », *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 30, n° 8, p. 1918-1922, août 1974, doi: 10.1107/S056774087400611X.

[23] H. H. Cady, A. C. Larson, et D. T. Cromer, « The crystal structure of  $\alpha$ -HMX and a refinement of the structure of  $\beta$ -HMX », *Acta Crystallogr.*, vol. 16, n° 7, p. 617-623, juill. 1963, doi: 10.1107/S0365110X63001651.

[24] T. Urbański, *Chemistry and Technology of Explosives*, vol. 3. in *Chemistry and Technology of Explosives*, vol. 3. Pergamon Press, 1986. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=oedGAQAIAAJ>

[25] M. Herrmann, W. Engel, et N. Eisenreich, « Thermal analysis of the phases of HMX using X-ray diffraction », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 204, n° 1-2, p. 121-128, 1993, doi: 10.1524/zkri.1993.204.12.121.

[26] O. Bukharin, *Transparency in nuclear warheads and materials: the political and technical dimensions*. Oxford; New York: Oxford University Press, 2003.

[27] P. Sylvain, P. Boule, et J.-N. Bilbault, « Procédé de fabrication d'une charge explosive moulée; dispositif pour sa mise en

oeuvre; charge explosive et munition ainsi obtenue », EP0557154A1, 25 août 1993

[28] H. Liu, F. Wang, Y. Wang, Y. Gao, et J. Cheng, « Oil well perforation technology: Status and prospects », *Pet. Explor. Dev.*, vol. 41, n° 6, p. 798-804, déc. 2014, doi: 10.1016/S1876-3804(14)60096-3.

[29] B. Hansen, « Casing Perforating Overview », présenté à EPA's Study of Hydraulic Fracturing and Its Potential Impact on Drinking Water Resources, 11 mars 2013.

[30] T. Saiki *et al.*, « Small carry-on impactor of Hayabusa2 mission », *Acta Astronaut.*, vol. 84, p. 227-236, mars 2013, doi: 10.1016/j.actaastro.2012.11.010.

[31] W. Manchot et R. Noll, « Ueber Derivate des Triazols », *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 343, n° 1, p. 1-27, janv. 1905, doi: 10.1002/jlac.19053430102.

[32] G. I. Chipen, R. P. Bokalder, et V. Ya. Grinshtein, « 1, 2, 4-Triazol-3-one and its nitro and amino derivatives », *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 2, n° 1, p. 79-83, janv. 1966, doi: 10.1007/BF00955602.

[33] R. J. Spear, C. N. Louey, et M. G. Wolfson, « A preliminary assessment of NTO as an insensitive high explosive », Materials Research Labs Ascot Vale, Australia, MRL-TR-89-18, 1989.

[34] M. W. Smith et M. D. Cliff, « NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review », Australian Department of Defence, DSTO-TR-0796, juin 1999.

[35] Dabir S. Viswanath, Tushar K. Ghosh, et Veera M. Boddu, *Emerging energetic materials: synthesis, physicochemical and detonation properties*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2017.

[36] H. S. Kim, M. Goh, et B. Sam, « Preparation method of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one by a process minimizing heat generation during crystallization », US6583293B1, 24 juin 2003

[37] K.-Y. Lee et M. Coburn, « 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive

explosive », Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, LA-10302-MS, 1985.

[38] C. Kröger, R. Miethchen, H. Frank, M. Siemerl, et S. Pilz, « Über 1.2.4-Triazole, XVII. Die Nitrierung und Bromierung von 1.2.4-Triazolonen », *Chem. Ber.*, vol. 102, n° 3, p. 755-766, mars 1969, doi: 10.1002/cber.19691020307.

[39] R. Katritzky et C. Ogretir, « The kinetic nitration and basicity of 1,2,4-triazol-5-ones », *Chim. Acta Tureica*, vol. 10, p. 137-146, 1982.

[40] K. Lee et R. Gilardi, « NTO Polymorphs », *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 296, n° 1, p. 237-242, déc. 1992, doi: 10.1557/PROC-296-237.

[41] A. Becuwe, « Utilisation du 5-oxo-3nitro-1,2,4-triazole comme explosif secondaire et compositions pyrotechniques contenant du 5-oxo-3nitro-1,2,4-triazole. », EP0210881A1, 4 février 1987

[42] A. Becuwe et A. Delclos, « Low-Sensitivity Explosive Compounds for Low Vulnerability Warheads », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 18, n° 1, p. 1-10, févr. 1993, doi: 10.1002/prop.19930180102.

[43] B. M. Dobratz, « LLNL explosives handbook: properties of chemical explosives and explosives and explosive simulants », Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, CA, UCRL-52997, mars 1981. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/6530310>

[44] K.-Y. Lee et M. D. Coburn, « 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive », US 4733610, 29 mars 1988 [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/866545>

[45] T. N. Hall, J. R. Holden, et N. S. W. Center, *Navy Explosives Handbook: Explosion Effects and Properties. Properties of explosives and explosive compositions*. in NSWC TR, no. ptie. 3. Naval Surface Warfare Center, 1988. [En ligne]. Disponible sur: [https://books.google.fr/books?id=\\_\\_8GtWAA CAAJ](https://books.google.fr/books?id=__8GtWAA CAAJ)

[46] Robert B. Wardle, Jerald C. Hinshaw, et Robert M. Hajik, « Gas generating compositions containing nitrotriazolone », US4931112, 5 juin 1990

[47] K.-J. Kim et H.-S. Kim, « Coating of Energetic Materials using Crystallization », *Chem. Eng. Technol.*, n° 8, 2005.

[48] K.-J. Kim et H.-S. Kim, « Agglomeration of NTO on the surface of HMX particles in water-NMP solvent », *Cryst. Res. Technol.*, n° 1, 2008.

[49] G. Yang et F. Nie, « Preparation and characterization of core/shell structure of HMX/NTO composite particles », *Sci. Technol. Energ. Mater.*, vol. 67, n° 2, p. 77-81, 2006.

[50] H. Lin, S.-G. Zhu, L. Zhang, X.-H. Peng, P.-Y. Chen, et H.-Z. Li, « Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 113, p. 1591-1599, 2013, doi: 10.1002/qua.24369.

[51] J. C. Li, Q. J. Jiao, Y. G. Gong, Y. Y. Wang, T. Liang, et J. Sun, « Explosive performance of HMX/NTO co-crystal », *IOP Conf Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 292, n° 012032, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/292/1/012032.

[52] C. Martin, « New high energetic nanocomposite », présenté à Réunions d'axes, Institut de recherches Franco-allemand de Saint-Louis, 14 mars 2019.

[53] C. Schwartz, « 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 », Université de Strasbourg, 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2023STRAE012/document>

[54] S. Aitipamula et al., « Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? », *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, p. 2147-2152, 2012, doi: [dx.doi.org/10.1021/cg3002948](https://doi.org/10.1021/cg3002948).

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- [55] O. Bolton et A. J. Matzger, « Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal », *Angewdte Chem. Int. Ed.*, vol. 50, p. 8960-8963, 2011, doi:10.1002/anie.201104164
- [56] C. Neurohr, « Élaboration de cocristaux pharmaceutiques par procédés assistés au CO<sub>2</sub> », Université de Bordeaux, 2015.
- [57] M. K. Bellas et A. J. Matzger, « Peroxosolvate Discovery Method Leads to First Cocrystal with Three Energetic Components », *Chem. Commun.*, vol. 58, p. 8806-8809, 2022, doi: 10.1039/d2cc02024f.
- [58] 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 », *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, n° 1, p. 442-453, janv. 2009, doi: 10.1021/cg800685z.
- [59] G. Liu et al., « Energetic Cocrystallization as the Most Significant Crystal Engineering Way to Create New Energetic Materials », *Cryst. Growth Des.*, 2022.
- [60] K. B. Landenberger, O. Bolton, et A. J. Matzger, « Two Isostructural Explosive Cocrystals with Significantly Different Thermodynamic Stabilities », *Angewdte Chem. Int. Ed.*, 2013.
- [61] H. Gao et al., « A Novel Method to Prepare Nano-sized CL-20/NQ Co-crystal: Vacuum Freeze Drying », *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 42, 2017, doi: 10.1002/prop.201700006.
- [62] S. R. Anderson, D. J. am Ende, J. S. Salan, et P. Samuels, « Preparation of an Energetic-Energetic Cocrystal using Resonant Acoustic Mixing », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 39, n° 5, p. 637-640, oct. 2014, doi: 10.1002/prop.201400092.
- [63] S. R. Anderson, P. Dubé, M. Krawiec, J. S. Salan, D. J. A. Ende, et P. Samuels, « Promising CL-20-Based Energetic Material by Cocrystallization », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 41, n° 5, p. 783-788, oct. 2016, doi: 10.1002/prop.201600065.
- [64] R. Pezzoli, M. Hopkins Jnr, G. Direur, 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, p. 240, mai 2019, doi: 10.3390/pharmaceutics11050240.
- [65] Bala Ramesha Chary RALLABANDI, Vamshi Ramana PRATHAP, Rajesh Krishna Mohan GOLLAPUDI, Hendrik SCHLEHAHN, et Dieter RUCHATZ, « STABLE HOT-MELT EXTRUDATE CONTAINING VALSARTAN AND SACUBITRIL », WO/2018/178295, 4 octobre 2018
- [66] 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 », *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, n° 5, p. 2360-2371, mai 2010, doi: 10.1021/cg100156a.
- [67] D. Guo, Q. An, W. A. Goddard, S. V. Zybin, et F. Huang, « Compressive Shear Reactive Molecular Dynamics Studies Indicating That Cocrystals of TNT/CL-20 Decrease Sensitivity », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 51, p. 30202-30208, déc. 2014, doi: 10.1021/jp5093527.
- [68] C. Zhang et al., « Evident Hydrogen Bonded Chains Building CL-20-Based Cocrystals », *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, n° 8, p. 3923-3928, août 2014, doi: 10.1021/cg500796r.
- [69] O. Bolton et A. J. Matzger, « Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal », *Angewdte Chem. Int. Ed.*, vol. 50, p. 8960-8963, 2011.
- [70] Z.-W. Yang et al., « Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal », *Hanneng CailiaoChinese J.*

*Energ. Mater.*, vol. 20, p. 674-679, déc. 2012, doi: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.003.

[71] 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 », *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, p. 4311-4314, 2012.

[72] D. Shi, Z. Guo, et N. Bedford, « Nanocomposites », in *Nanomaterials and Devices*, Elsevier, 2015, p. 293-315. doi: 10.1016/B978-1-4557-7754-9.00011-1.

[73] R. G. Chaudhuri et S. Paria, « Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications », *Chem. Rev.*, 2012.

[74] V. Shukla, « Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients », *Nanoscale Adv.*, vol. 1, n° 5, p. 1640-1671, 2019, doi: 10.1039/C9NA00108E.

[75] M. Guillevic, « Élaboration de composites énergétiques à base de nanodiamants, étude des propriétés réactives en fonction de leur morphologie », Université de Strasbourg, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019STRAE049/document>

[76] X. Ma, Y. Li, I. Hussain, R. Shen, G. Yang, et K. Zhang, « Core-Shell Structured Nanoenergetic Materials: Preparation and Fundamental Properties », *Adv. Mater.*, vol. 32, n° 30, p. 2001291, juill. 2020, doi: 10.1002/adma.202001291.

[77] C. W. An, X. D. Guo, X. L. Song, Y. Wang, et F. S. Li, « Preparation and Safety of Well-Dispersed RDX Particles Coated with Cured HTPB », *J. Energ. Mater.*, vol. 27, n° 2, p. 118-132, févr. 2009, doi: 10.1080/07370650802405265.

[78] J. Wang, B. Ye, C. An, B. Wu, H. Li, et Y. Wei, « Preparation and Properties of Surface-Coated HMX with Viton and Graphene Oxide », *J. Energ. Mater.*, vol. 34, n° 3, p. 235-245, juill. 2016, doi: 10.1080/07370652.2015.1053016.

[79] D. J. Kasprzyk, D. A. Bell, R. L. Flesner, et S. A. Larson, « Characterization of a Slurry Process Used to Make a Plastic-Bonded Explosive », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 24, n° 6, p. 333-338, déc. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4087(199912)24:6<333::AID-PREP333>3.0.CO;2-T.

[80] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, et D. Quéré, « Gouttes, bulles, perles et ondes ».

[81] Z. Yang, L. Ding, P. Wu, Y. Liu, F. Nie, et F. Huang, « Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity », *Chem. Eng. J.*, vol. 268, p. 60-66, mai 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.024.

[82] S. Zhang, K. Kou, J. Zhang, Q. Jia, et Y. Xu, « Compact energetic crystals@ urea-formaldehyde resin micro-composites with evident insensitivity », *Compos. Commun.*, vol. 15, p. 103-107, oct. 2019, doi: 10.1016/j.coco.2019.07.002.

[83] S. N. Kale et S. L. Deore, « Emulsion Micro Emulsion and Nano Emulsion: A Review », *Syst. Rev. Pharm.*, vol. 8, n° 1, p. 39-47, nov. 2016, doi: 10.5530/srp.2017.1.8.

[84] Y. Li *et al.*, « Fabrication and characterization of HMX@TPEE energetic microspheres with reduced sensitivity and superior toughness properties », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 142, p. 253-263, avr. 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.02.017.

[85] Y. Bayat, R. Soleyman, et M. Zarandi, « Synthesis and characterization of novel 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo dodecane based nanopolymer-bonded explosives by microemulsion », *J. Mol. Liq.*, vol. 206, p. 190-194, juin 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.02.019.

[86] B. He, V. Stepanov, H. Qiu, et L. N. Krasnoperov, « Production and Characterization of Composite Nano-RDX by RESS Co-Precipitation », *Propellants Explos.*

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

*Pyrotech.*, vol. 40, n° 5, p. 659-664, oct. 2015, doi: 10.1002/prop.201400249.

[87] A. K. Nandi, M. Ghosh, V. B. Sutar, et R. K. Pandey, « Surface Coating of Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) Crystals with the Insensitive High Explosive 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) », *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, vol. 9, n° 2, p. 119-130, 2012.

[88] C. An, F. Li, X. Song, Y. Wang, et X. Guo, « Surface Coating of RDX with a Composite of TNT and an Energetic-Polymer and its Safety Investigation », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 34, n° 5, p. 400-405, oct. 2009, doi: 10.1002/prop.200700286.

[89] C. An, J. Wang, W. Xu, et F. Li, « Preparation and Properties of HMX Coated with a Composite of TNT/Energetic Material », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 35, n° 4, p. 365-372, août 2010, doi: 10.1002/prop.200900060.

[90] B. Huang et al., « Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, n° 4, p. 1349-1357, juill. 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.010.

[91] M. S. El-Eskandarany et al., « Mechanical Milling: A Superior Nanotechnological Tool for Fabrication of Nanocrystalline and Nanocomposite Materials », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 10, p. 2484, sept. 2021, doi: 10.3390/nano11102484.

[92] Z. Wang, X. Guo, F. Wu, et T. Yan, « Preparation of HMX/TATB Composite Particles Using a Mechanochemical Approach », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 41, n° 2, p. 327-333, avr. 2016, doi: 10.1002/prop.201500136.

[93] Z. Ma et al., « Facile, continuous and large-scale production of core-shell HMX@TATB composites with superior mechanical properties by a spray-drying process », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 27, p. 21042-21049, 2015, doi: 10.1039/C4RA16527F.

[94] J.-F. Li, Y.-J. Zhang, S.-Y. Ding, R. Panneerselvam, et Z.-Q. Tian, « Core-Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy », *Chem. Rev.*, vol. 117, p. 5002-5069, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00596.

[95] B. Risse, D. Hassler, et D. Spitzer, « Preparation of nanoparticles by flash evaporation », WO2013/117671 A1, 15 août 2013

[96] V. Pichot, « Further innovative results in core-shell structure understanding and their applications », Saint-Louis, France, 18 mars 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/hal-03731329>

[97] J.-B. Coty, C. Martin, I. Telò, et D. Spitzer, « Use of Spray Flash Evaporation (SFE) technology to improve dissolution of poorly soluble drugs: Case study on furosemide nanocrystals », *Int. J. Pharm.*, vol. 589, p. 119827, nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijpharm.2020.119827.

[98] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumunzer, et M. R. Schaefer, « Continuous engineering of nanocrystals for medical and energetic applications », *Sci. Rep.*, vol. 6575, n° 4, 2014.

[99] A. Sève, V. Pichot, F. Schnell, et D. Spitzer, « Trinitrotoluene Nanostructuring by Spray Flash Evaporation Process », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 42, n° 9, p. 1051-1056, sept. 2017, doi: 10.1002/prop.201700024.

[100] F. Pessina, « Toward particle size reduction by spray flash evaporation: the case of organic energetic crystals and cocrystals », Université de Strasbourg, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2016STRAE031/document>

[101] B. Risse, F. Schnell, et D. Spitzer, « Synthesis and Desensitization of Nano- $\beta$ -HMX », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 39, n° 3, p. 397-401, juin 2014, doi: 10.1002/prop.201300161.

[102] M. Comet, C. Martin, M. Klaumünzer, F. Schnell, et D. Spitzer, « Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 24, p. 243108, déc. 2015, doi: 10.1063/1.4938139.

[103] M. Comet, C. Martin, F. Schnell, et D. Spitzer, « Energetic Nanoparticles and Nanomaterials for Future Defense Applications », *Hum. Factors Mech. Eng. Def. Saf.*, vol. 3, n° 1, p. 1, déc. 2019, doi: 10.1007/s41314-019-0016-6.

[104] M. Comet *et al.*, « Submicron Potassium Perchlorate: a Key Component to Reach Detonation in Binary Mixtures with Titanium Hydride », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 46, n° 9, p. 1345-1351, sept. 2021, doi: 10.1002/prop.202100121.

[105] B. Risse *et al.*, « Continuous formation of submicron energetic particles by the flash-evaporation technique », *Chem. Eng. J.*, vol. 203, p. 158-165, sept. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.032.

[106] V. Pichot, M. Comet, B. Risse, et D. Spitzer, « Detonation of nanosized explosive: New mechanistic model for nanodiamond formation », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 54, p. 59-63, avr. 2015, doi: 10.1016/j.diamond.2014.09.013.

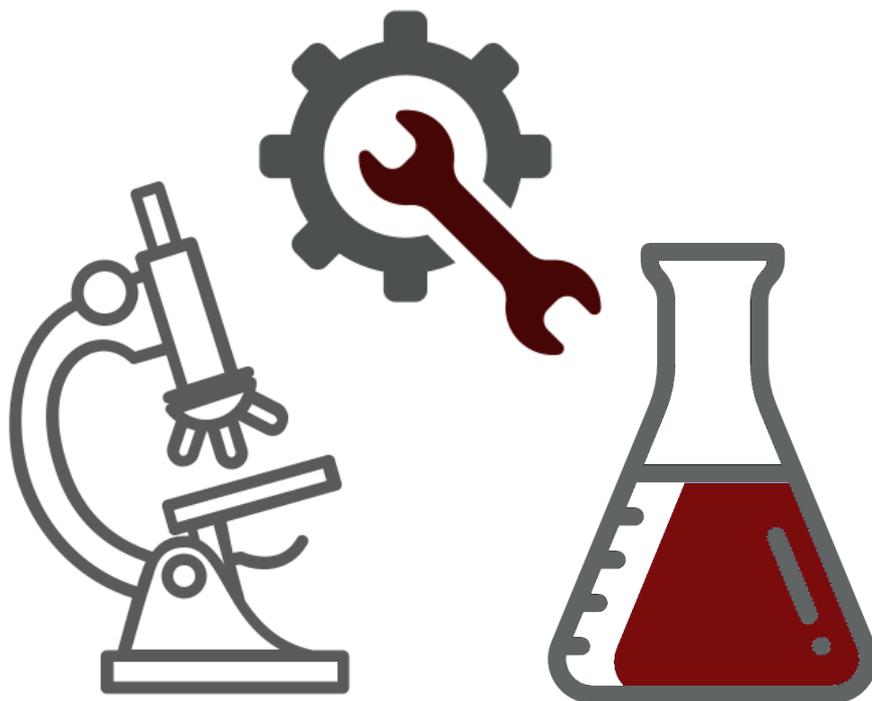
[107] M. Guillevic, V. Pichot, P. Fioux, F. Schnell, et D. Spitzer, « Nanodiamond-based energetic core-shell composites: The route towards safer materials », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 93, p. 150-158, mars 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.02.006.



# Chapitre 2

---

## Produits, matériels et méthodes





## Introduction

Ce chapitre se propose de décrire les différents matériaux utilisés et les techniques de caractérisation mises en œuvre au cours de cette étude. Il est subdivisé en deux parties qui traitent successivement des matériaux utilisés comme précurseurs, l'ONTA et le HMX, et des techniques mises en œuvre pour caractériser les matériaux composites élaborés à partir de ces explosifs. Parmi ces dernières, on distingue :

- les techniques de caractérisation thermique, permettant de décrire le comportement d'un matériau lors de sa décomposition par la chaleur ;
- les techniques de caractérisation morphologique, procurant des informations quant à la morphologie du composé ;
- les techniques de caractérisation spectroscopique, décrivant les interactions entre les différentes molécules ;
- les techniques de caractérisation de sensibilité, permettant de déterminer les seuils de sensibilité des matériaux élaborés ;
- les techniques de caractérisation des propriétés détoniques.

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>67</b>
<b>Table des matières</b>	<b>68</b>
<b>Table des Figures</b>	<b>69</b>
<b>I. Produits et matériaux utilisés</b>	<b>71</b>
1) ONTA et HMX	71
2) Aluminium	71
3) Solvants	71
<b>II. Procédé d'évaporation flash de spray</b>	<b>72</b>
1) Régime flash	72
2) Conditions expérimentales	74
a) Buses et températures de buse	74
b) Température de chambre	76
c) Température de filtre	76
<b>III. Techniques de caractérisation</b>	<b>77</b>
1) Techniques de caractérisation thermique	77
a) Analyse thermogravimétrique (ATG)	77
b) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	78
2) Techniques de caractérisation morphologique	80
a) Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
b) Diffraction de rayons X (DRX)	82
3) Techniques d'analyses spectroscopiques	83
a) Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)	83
b) Spectroscopie Raman	86
4) Techniques de caractérisation des sensibilités	87
a) Sensibilité à l'impact	88
b) Sensibilité à la friction	89
c) Sensibilité à la décharge électrostatique	90
5) Mesure des vitesses de détonation	91
<b>Bibliographie</b>	<b>95</b>

## Table des figures

Figure 1 : Pression de vapeur saturante des trois solvants utilisés en SFE en fonction de la température _____	73
Figure 2: Buse HA de BETE. _____	75
Figure 3: Appareil SDT 650 Auto de TA Instruments. _____	78
Figure 4 : Appareil DSC2500 Discovery de TA Instruments. _____	79
Figure 5 : Appareils Nova NanoSEM 450 et Q150 V S Plus de QUORUM. _____	81
Figure 6 : Echantillon prêt pour l'analyse ; Appareil D8 Advance de chez Bruker. _____	83
Figure 7 : Appareil FTIR Tensor 27 de chez Bruker. _____	85
Figure 8 : Schématisation des différents phénomènes de diffusion Raman. _____	86
Figure 9 : Appareil LabRAM HR Evolution de chez Horiba. _____	87
Figure 10 : Appareil BAM Fallhammer BFH-12 de chez OZM Research et les différentes masses tombantes utilisées au laboratoire rangées par ordre croissant de masse. ____	88
Figure 11 : appareil FSKM-10 de chez OZM Research. _____	90
Figure 12 : Appareil XSPARK 10 de chez OZM Research. _____	91
Figure 13 : Caisson de détonation. _____	92
Figure 14 : Tubes en PMMA utilisés lors des tests de détonation. _____	93
Figure 15 : Presse hydraulique utilisée pour la compression dans les tubes. _____	94



## I. Produits et matériaux utilisés

### 1) ONTA et HMX

L'ONTA utilisé a été fourni par Eurenco, sous forme de poudre blanche/jaunâtre. Le lot concerné a pour numéro 52S91. Il est de classe 1, soit de granulométrie inférieure à 450  $\mu\text{m}$  [1].

Le HMX a été fourni par Dyno, sous forme de poudre blanche. Le lot concerné a pour numéro DDP03J0040E. Le HMX utilisé est de type classe E, c'est-à-dire de granulométrie à 98% inférieure à 45  $\mu\text{m}$  [2]. Etant de grade B, sa pureté est supérieure à 98 %.

### 2) Aluminium

L'aluminium utilisé au cours de cette thèse provient de chez Intrinsic Materials Ltd. Il possède une taille moyenne de l'ordre de 200 nm, et une couche d'alumine d'épaisseur comprise entre 2 et 5 nm selon la taille de la particule considérée. La surface spécifique de cet aluminium a été déterminé par BET et est de 23,7  $\text{m}^2/\text{g}$ . [3]

### 3) Solvants

Parmi les solvants utilisés, l'acétone provient de chez Zundel & Kohler et a une pureté de 99%. L'acétonitrile, le tétrahydrofurane et le chloroforme font partie de la gamme ROTISOLV® pour HPLC de Roth : leur pureté est supérieure à 99,9 %.

## II. Procédé d'évaporation flash de spray

Le procédé d'évaporation flash de spray (SFE, pour Spray Flash Evaporation), a été utilisé pour élaborer la majeure partie des matériaux produits au cours de cette thèse. Le principe de ce procédé repose sur l'évaporation en régime flash du solvant d'une solution, afin de récupérer les espèces qui y sont dissoutes.

### 1) Régime flash

Le régime flash d'évaporation d'un solvant est obtenu quand le rapport de pression de saturation  $R_p$  est supérieur à 3,3 [4], [5].  $R_p$  est un nombre sans dimension défini par l'expression suivante :

$$R_p = \frac{P_{sat}(T_{inj})}{P_0}.$$

Dans cette équation,  $P_0$  est la pression de la chambre d'atomisation et  $P_{sat}(T_{inj})$  est la pression de saturation du solvant à la température d'injection.

La pompe à vide utilisée pour faire le vide dans la chambre d'atomisation du SFE est une pompe sèche COBRA de la marque Busch. Celle-ci permet d'abaisser la pression dans la chambre entre 3 et 5 mbar quand le SFE ne fonctionne pas, et de la maintenir entre 8 à 10 mbar quand le spray est en cours. La pression retenue pour  $P_0$  sera donc de 10 mbar.

La pression de vapeur saturante du solvant est liée à la température par l'équation d'Antoine [6], qui exprime le logarithme de la pression vapeur saturante d'un solvant en fonction de la température (en degrés Celsius) et de trois coefficients A, B et C propres au solvant selon la formule suivante :

$$\log_{10} P_{sat} = A - \frac{B}{T + C}.$$

Pour les trois solvants utilisés en SFE (l'acétone, le THF et l'ACN) on peut donc tracer les courbes  $P_{sat}(T)$ . Ces courbes sont représentées en Figure 1. Les coefficients A, B et C ont été considérés constants.

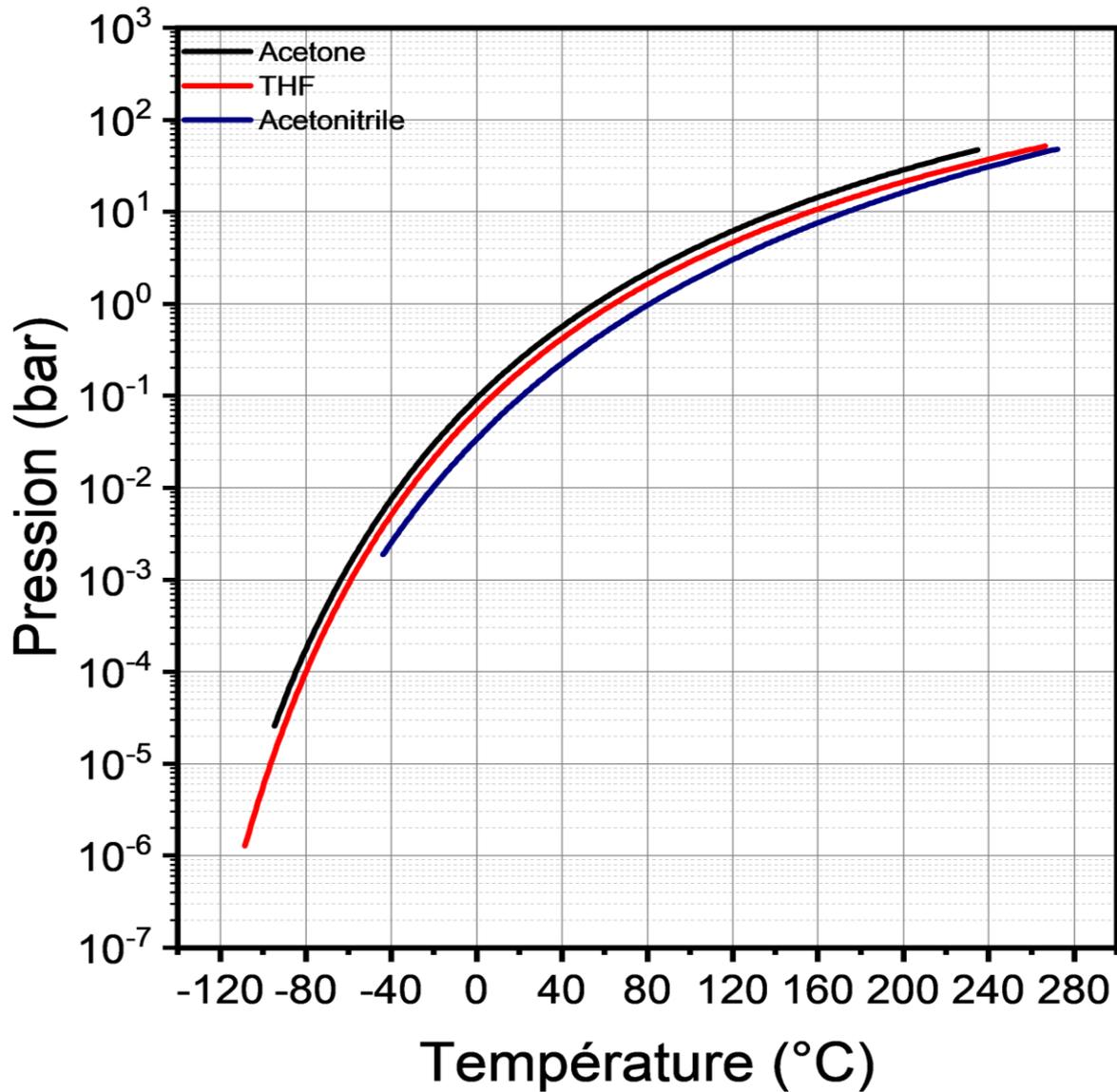


Figure 1 : Pression de vapeur saturante des trois solvants utilisés en SFE en fonction de la température.

Le Tableau 1 présente des valeurs de  $P_{\text{sat}}$  pour certaines valeurs de températures pour les trois solvants.

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

Tableau 1 : Température d'injection,  $P_{\text{sat}}$  et  $R_p$  correspondants pour les trois solvants

Solvants	Température d'injection (°C)	$P_{\text{sat}}$ (bar)	$R_p$ (à $P_0 = 10\text{mbar}$ )
Acétone	-15	0.04	4
	80	2.1	210
	100	3.8	380
	120	6.2	620
	140	9.6	960
	160	14.3	1430
	180	20.5	2050
THF	-9.5	0.04	4
	80	1.6	160
	100	2.9	290
	120	4.6	460
	140	7.3	730
	160	10.7	1070
	180	15.3	1530
ACN	3.2	0.04	4
	80	1.0	100
	100	1.8	180
	120	3.0	300
	140	4.9	490
	160	7.6	760
	180	11.3	1130

En d'autres termes, les valeurs minimales de température d'injection pour lesquelles le régime flash est atteint sont  $-15^\circ\text{C}$  pour l'acétone,  $-9,5^\circ\text{C}$  pour le THF et  $3,2^\circ\text{C}$  pour l'ACN.

### 2) Conditions expérimentales

#### a) Buses et températures de buse

En théorie, les températures d'injection précédentes devraient suffire pour induire l'évaporation flash des solvants. En pratique cependant, on remarque que l'évaporation est loin d'être idéale lorsque la buse n'est pas chauffée. En effet, on peut observer de grosses gouttes en sortie de buse et sur les parois qui peuvent mettre quelques secondes à s'évaporer.

L'augmentation de  $R_p$  permet d'accroître la probabilité d'un éclatement rapide du jet en fines gouttelettes [4]. Cette augmentation peut être produite par une augmentation de la température d'injection. Le chauffage de la buse est assuré par un collier chauffant relié à un contrôleur PID (Proportional-Integral-Derivative) RB100 produit par RKC Instruments qui assure la stabilité du chauffage. La sonde du contrôleur est placée sur la surface du raccord entre le conduit d'injection et la buse.

Deux types de buses ont été testés : une buse « 00 » récupérée après les travaux de thèse de Denis Prüssing [3], et une buse de modèle HA produite par BETE (Figure 2). Ces deux buses présentent deux différences majeures : la buse « 00 » possède un diamètre de  $80\ \mu\text{m}$ , alors que celui de la buse BETE est de  $100\ \mu\text{m}$  ; le raccord au circuit d'injection et l'étanchéité de la buse « 00 » nécessitent l'utilisation de joints compatibles avec les solvants utilisés.



Figure 2 : Buse HA de BETE

Des tests de spray ont été effectués en atomisant de l'acétone pur à travers la buse. Les deux types de buses utilisés produisent un spray régulier de fines gouttelettes lorsqu'elles sont utilisées à une température de  $160^\circ\text{C}$ . Cette température a été choisie car elle est utilisée dans de nombreux travaux utilisant le SFE [7], [8], [9], les températures supérieures provoquant des instabilités dans le spray. Le chauffage de la buse a ensuite été arrêté afin de déterminer la température à laquelle les gouttelettes se transforment en gouttes dont l'évaporation est plus longue. Avec la buse « 00 », aux alentours de  $110^\circ\text{C}$ , on commence à distinguer des gouttes plus grosses au milieu du spray ; aux alentours de  $95^\circ\text{C}$ , les gouttes sont prédominantes. Avec la buse BETE, les gouttes apparaissent vers  $100^\circ\text{C}$ , et deviennent prédominantes vers  $90^\circ\text{C}$ .

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

Cependant, l'action des solvants détériore les joints assurant l'étanchéité de la buse « 00 », obligeant le changement de joints régulièrement. C'est essentiellement pour cette raison que la buse BETE a été choisie pour la suite de l'étude.

Cependant, la buse BETE (avec son raccord au circuit) est plus longue que la buse « 00 », dont l'utilisation était prévue avec ce réacteur SFE. Le spray produit par la buse BETE prenait place trop près des conduits menant aux filtres, ce qui augmentait les risques de condensation du solvant dans les filtres. Aussi, un réhausseur de buse a été manufacturé à l'atelier central de l'ISL.

### *b) Température de chambre*

Dans un premier temps, la chambre était laissée à température ambiante. Après avoir observé des traces de recondensation des vapeurs sur les parois de la chambre lors de certaines expériences avec de l'acétonitrile, il a été décidé de chauffer la chambre d'atomisation. Du câble chauffant a donc été enroulé autour du réacteur, avec une température de consigne de 85°C. Cette température était contrôlée par le même contrôleur PID que la température de buse, dont la sonde est placée directement sur la paroi externe de la chambre. Une autre sonde indépendante permettait de monitorer la température à l'intérieur de la chambre. De cette manière, lors du spray, la température de la chambre se trouve aux alentours de 75°C, empêchant ainsi les recondensations de solvant.

### *c) Température de filtre*

La recondensation de solvant dans les filtres est à éviter absolument, car elle entraîne la redissolution du produit, et rend donc impossible l'utilisation de ce dernier qui se retrouve entraîné vers la pompe à vide. La présence d'une goutte de solvant dans le filtre entraîne une réaction en chaîne : en se revaporisant, la goutte va refroidir son entourage, permettant l'apparition de plus de gouttes. A leur tour, elles se revaporiseront, refroidissant davantage le filtre, et ainsi de suite.

Pour empêcher cela, les filtres sont chauffés par l'extérieur à l'aide d'un décapeur thermique pour atteindre une température de l'ordre de 70°C à la surface de la cloche du filtre. A l'inverse du porte-filtre, l'utilisation du décapeur thermique permet de garder un contact visuel avec le filtre, et d'observer la progression de la réaction.

### III. Techniques de caractérisation

#### 1) Techniques de caractérisation thermique

Les analyses thermiques fournissent plusieurs informations sur les échantillons étudiés. Parmi elles, on trouve naturellement la résistance à la chaleur, mais également la composition ou les mécanismes de décomposition des matériaux par exemple.

Les méthodes d'analyses thermiques sont au nombre de deux : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, differential scanning calorimetry).

##### *a) Analyse thermogravimétrique (ATG)*

Ce type d'analyse consiste à étudier la variation de la masse de l'échantillon au cours d'une augmentation de la température du milieu. Cet échauffement est appliqué de manière progressive, selon une loi de chauffe comprise entre 0,1 et 100°C/min. L'atmosphère du milieu est contrôlée et peut être composée de gaz purs et inertes, comme l'azote, l'hélium ou l'argon, mais également de mélanges de gaz, oxydants ou non : air, autres mélanges diazote/dioxygène, ou mélanges argon/dioxygène.

L'étude de la variation de masse de l'échantillon, et la connaissance des températures de décomposition des constituants permettent de déterminer la composition d'un échantillon. Elle permet également de déterminer les températures de début de réaction.

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est un modèle SDT 650 Auto, de la marque TA Instruments (Figure 3A). En plus du contrôle de la variation de la masse, cet appareil

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

permet de monitorer l'évolution du flux de chaleur. Un exemple de courbe ATG est présenté en Figure 3B. Une petite masse d'échantillon (entre 1 et 5 mg) est placée dans un creuset d'alumine sans couvercle, lui-même posé à l'extrémité de l'un des bras de la balance. Un autre creuset d'alumine, vide et servant de référence, est placé sur le second bras. Le bras est ensuite introduit dans le four coulissant de l'appareil, qui permet d'appliquer à l'échantillon étudié un échauffement selon différentes lois de chauffe jusqu'à 1400°C. Les échantillons ont ensuite été soumis à un échauffement constant de 5°C/min, sur une plage allant de 25°C à 400°C. Le four était balayé par un flux de diazote constant de 100 mL/min.

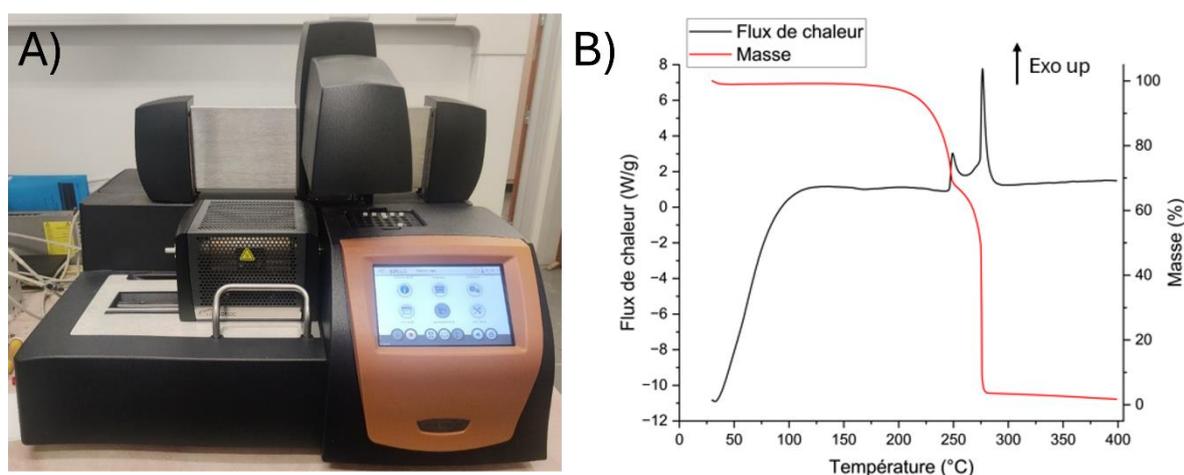


Figure 3 : Appareil SDT 650 Auto de TA Instruments A) et exemple de courbe ATG B)

### b) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette méthode d'analyse permet de mesurer la variation d'enthalpie d'un matériau soumis à un échauffement. La DSC permet d'étudier les changements d'état ou de phase, et la nature de la décomposition des matériaux (pyrolyse ou combustion) en déterminant le caractère exo- ou endothermique de ces phénomènes, et la quantité d'énergie qui y est associée.

L'échantillon caractérisé (environ 1 mg) est placé dans un creuset scellé qui permet de travailler sous pression. Les creusets utilisés au cours de cette thèse sont constitués d'acier recouvert d'une couche d'or, et ont été fournis par TUV SUD Schweiz (modèle M20). Afin d'écartier la contribution du creuset aux échanges thermiques, la mesure est effectuée simultanément sur un creuset vide, servant de référence.

L'appareil utilisé est un DSC2500 Discovery, de la marque TA Instruments (Figure 4A). Cet appareil permet d'effectuer des mesures entre  $-90^{\circ}\text{C}$  et  $450^{\circ}\text{C}$ , selon des lois de chauffe comprises entre  $0,01^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les mesures effectuées dans le cadre de ces recherches ont été réalisées entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , avec un taux de chauffage de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Le four est maintenu sous un flux d'azote constant ( $25\text{ mL}/\text{min}$ ) durant les expériences. Ces analyses ont permis de déterminer les températures de réaction des produits étudiés, ainsi que le flux de chaleur et donc l'enthalpie dégagés au cours de ces réactions. Un exemple de courbe DSC est montré en Figure 4B.

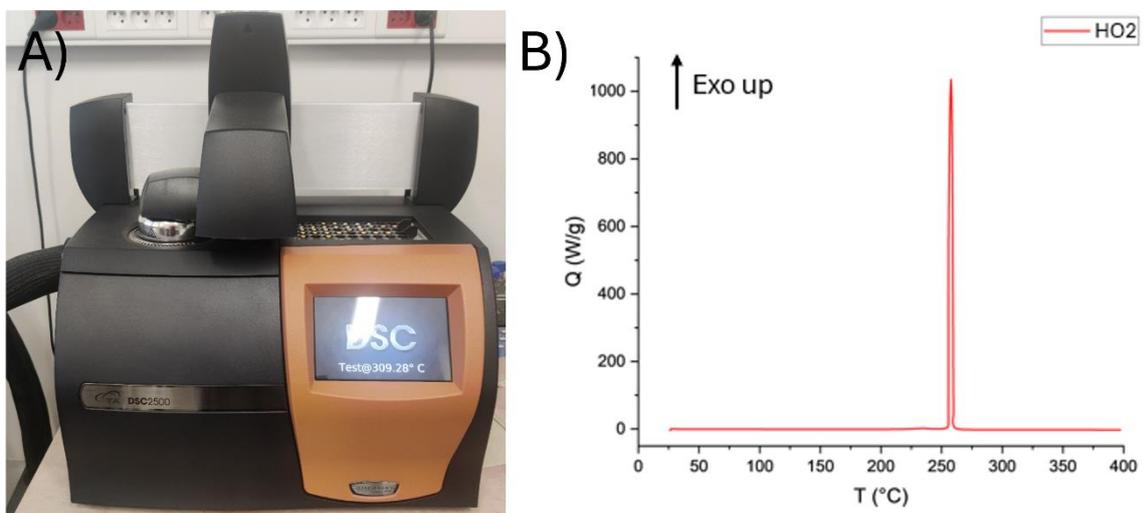


Figure 4 : Appareil DSC2500 Discovery de TA Instruments A) et exemple de courbe DSC B)

### 2) Techniques de caractérisation morphologique

#### a) *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Cette technique d'imagerie permet d'obtenir une représentation visuelle de la morphologie des matériaux étudiés. Pour construire l'image, un canon envoie un faisceau d'électrons sur l'échantillon d'intérêt. La focalisation du faisceau est assurée par un jeu de lentilles. Le faisceau d'électrons balaie la surface du matériau. Les électrons secondaires produits par cette interaction sont ensuite détectés, amplifiés, puis convertis en signal électrique, ce qui permet de former une image de la surface du matériau observé.

A l'ISL, le modèle de MEB utilisé est un Nova NanoSEM 450 de la marque FEI. (Figure 5A) Ce MEB possède un canon permettant d'accroître la résolution afin d'analyser des particules de tailles nanoscopiques. Il est également équipé d'un dispositif de spectroscopie X à dispersion d'énergie, permettant l'identification d'éléments chimiques dont le numéro atomique est supérieur à 5.

Avant la mesure, l'échantillon est préparé en saupoudrant le matériau sur un support recouvert d'un adhésif conducteur graphité. Une fine couche d'or (environ 10 nm) est ensuite déposée sur l'ensemble par pulvérisation cathodique. Cela favorise l'écoulement des charges électriques et permet d'améliorer la résolution de l'image. Le dépôt d'or est réalisé avec un métalliseur Q150 V S Plus, de la marque QUORUM (Figure 5B). Pour effectuer le dépôt d'or, un courant d'intensité égale à 20 mA a été utilisé. La chambre est maintenue sous un vide partiel de 0,01 mbar.

Un exemple de cliché MEB est montré en Figure 5C.

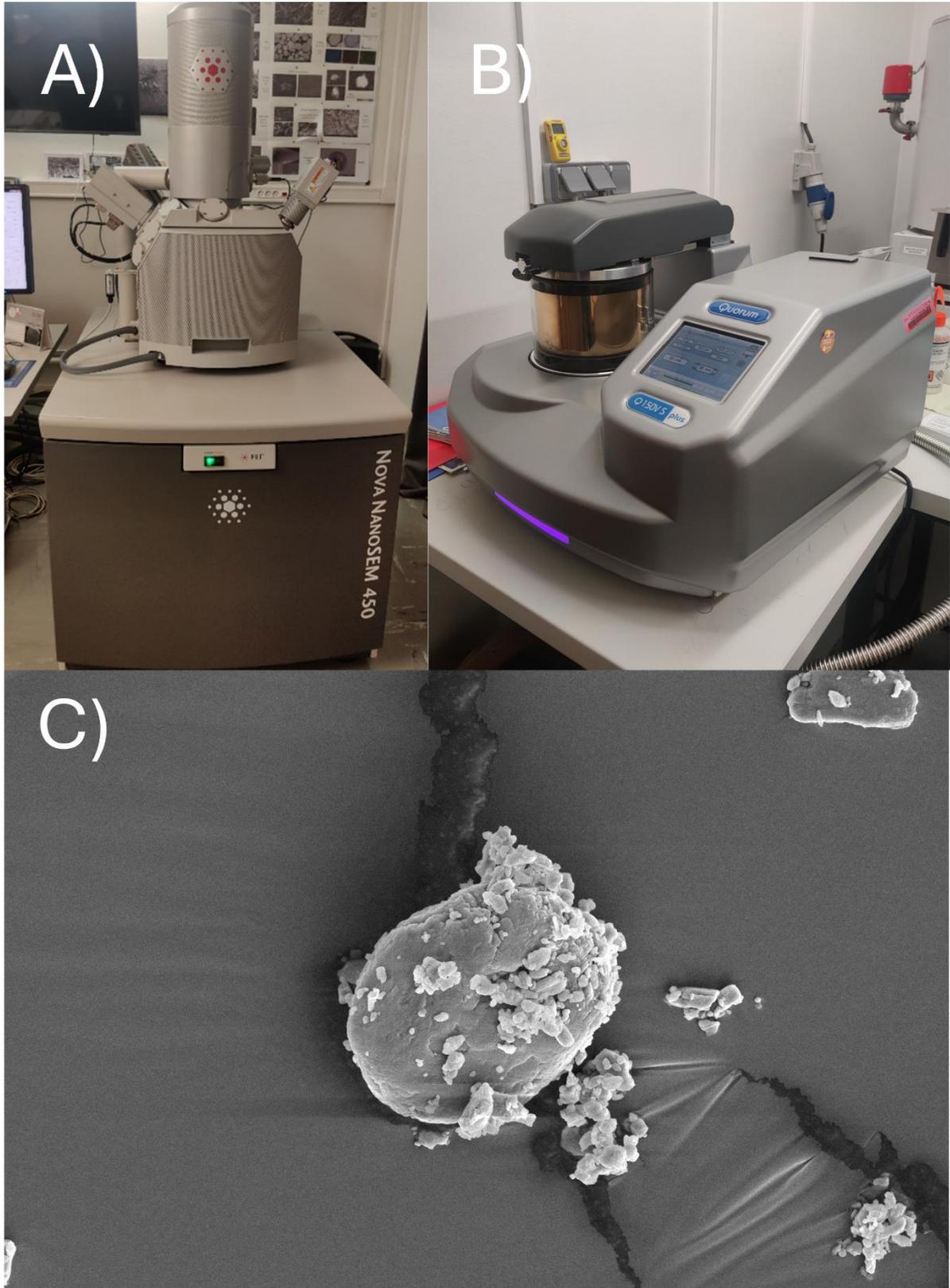


Figure 5 : Appareil Nova NanoSEM 450 de FEI A); Appareil Q150 V S Plus de QUORUM B) ; Exemple de cliché MEB C)

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

### *b) Diffraction de rayons X (DRX)*

Cette méthode non destructive a deux variantes : la DRX sur monocristal et la DRX sur poudres. C'est la seconde qui a été utilisée pour conduire ces recherches. Cette analyse est basée sur l'interaction entre les rayons X et le matériau d'étude : des rayons X sont envoyés sur l'échantillon, qui va les dévier. Un détecteur effectuant un balayage angulaire autour de l'échantillon détecte les rayons déviés, et calcule l'angle de déviation. L'échantillon est lui gardé en constante rotation afin d'avoir une vue d'ensemble du matériau, et limiter l'influence de singularités sur la diffraction des rayons X.

Les rayons X ont la particularité d'avoir une longueur d'onde de l'ordre de l'angström, comparable aux longueurs de liaisons atomiques au sein des molécules. Ils vont donc pouvoir interférer avec le réseau cristallin du matériau d'étude. Le résultat de ces interférences sont des photons X qui se propageront plus ou moins dans certaines directions, en fonction de la nature constructive ou destructive de l'interférence. Ainsi, les directions dans lesquelles les photons X se propagent préférentiellement donneront ce qu'on appelle des pics de diffraction. Il faut cependant noter que seuls les solides peuvent être étudiés par DRX. De plus, un matériau amorphe ne diffractera pas les rayons selon des directions préférentielles, et aucun pic ne pourra être observé.

La loi de Bragg [10] permet de déterminer assez facilement la position de ces pics :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda.$$

En notant  $d$  la distance entre deux plans cristallographiques,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X incidents,  $\theta$  le demi-angle de déviation entre le rayon incident et le rayon diffracté, et  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier).

Les pics ainsi obtenus permettent la construction d'un diffractogramme représentant l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle, caractéristique du matériau étudié. Des bases de données sont disponibles afin de comparer les diffractogrammes d'échantillons étudiés avec des diffractogrammes de matériaux connus.

Pour réaliser ces mesures, la poudre d'intérêt est placée sur un porte-échantillon circulaire (Figure 6A). Ce porte-échantillon est un modèle Si Low Background Sample Holder produit par Bruker. L'ensemble est ensuite placé dans l'appareil, un diffractomètre D8 Advance de chez Bruker (Figure 6B). La détection se fait pour des angles allant de 10 à 90°, avec un pas de 0,0193°. Un exemple de diffractogramme est montré en Figure 6C.

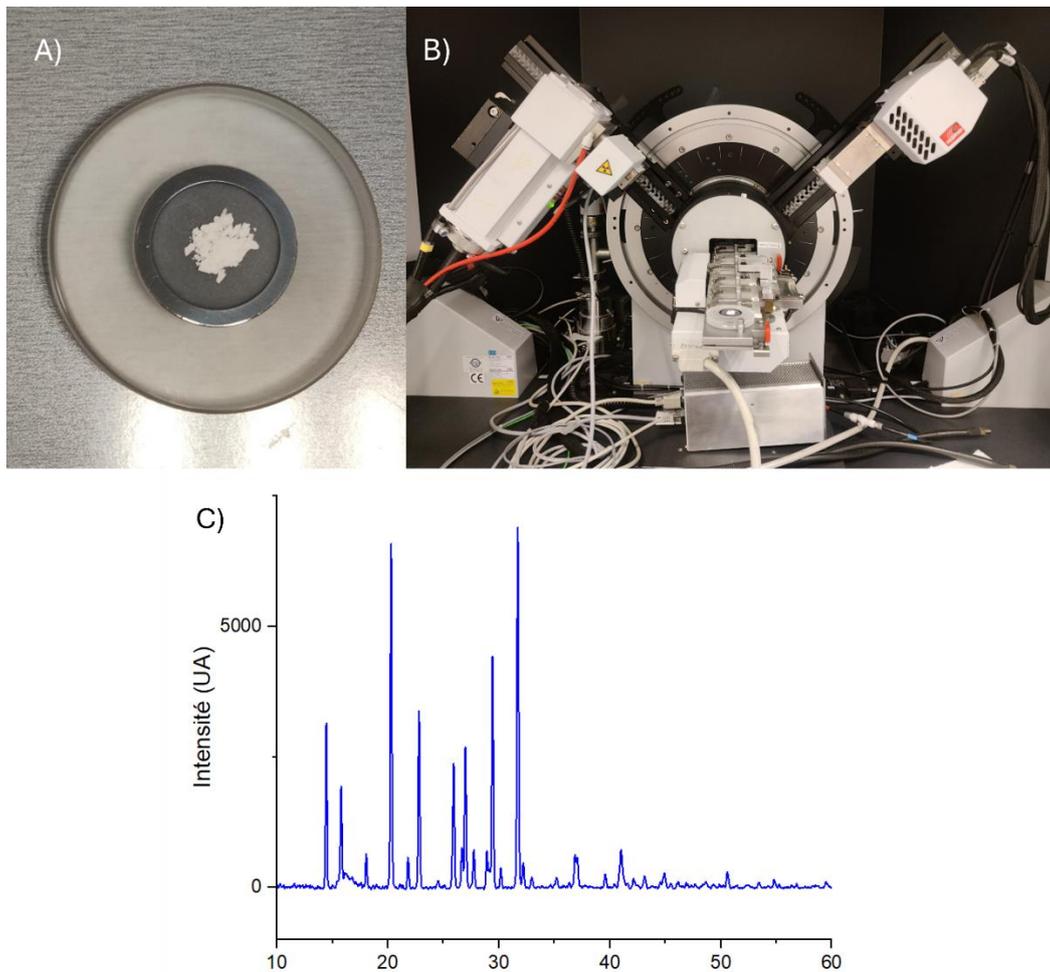


Figure 6: Echantillon prêt pour l'analyse A); Appareil D8 Advance de chez Bruker B ) ; Exemple de diffractogramme C)

### 3) Techniques d'analyses spectroscopiques

#### a) *Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)*

La spectroscopie FT-IR est une technique d'analyse non-destructive rapide, reposant sur l'absorption par le matériau étudié de rayonnements électromagnétiques infra-rouges, c'est-à-dire d'ondes électromagnétiques avec une longueur d'onde comprise en 10 et 50

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

$\mu\text{m}$ . A l'inverse de la DRX, cette technique permet, en plus de l'analyse d'échantillons solides, la caractérisation d'échantillons liquides ou gazeux.

Les photons infrarouges sont soit transmis, soit absorbés par le matériau. L'énergie des ondes infrarouges absorbées induit au cœur de l'échantillon des rotations et/ou des vibrations de ses liaisons chimiques. En comparant l'intensité du rayon incident à celle du rayon transmis, on peut, en parcourant l'ensemble des longueurs d'onde, tracer un spectre d'absorption ou de transmission. Ce spectre représente l'absorbance ou la transmittance en fonction de la longueur d'onde, ou le plus souvent, de son inverse : le nombre d'onde, qui s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ . En comparant ce spectre avec les tables standards, on peut identifier les groupes et liaisons chimiques qui composent l'échantillon, et ainsi remonter jusqu'à sa structure.

L'absorbance  $A$  [11] et la transmittance  $T$  sont données par les expressions suivantes, où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités transmises et incidentes du rayonnement :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Le spectrophotomètre utilisé pour effectuer ces recherches était un IRTF Tensor 27 de chez Bruker. (Figure 7A) Cet appareil est équipé du mode réflexion totale atténuée (ATR, *attenuated total reflection*), qui permet de ne placer qu'une faible quantité de l'échantillon solide ou liquide directement sur un diamant, sans préparation préalable. En revanche, une mesure de blanc est nécessaire pour la bonne acquisition du spectre. Un exemple de spectre IR est présenté en Figure 7B.

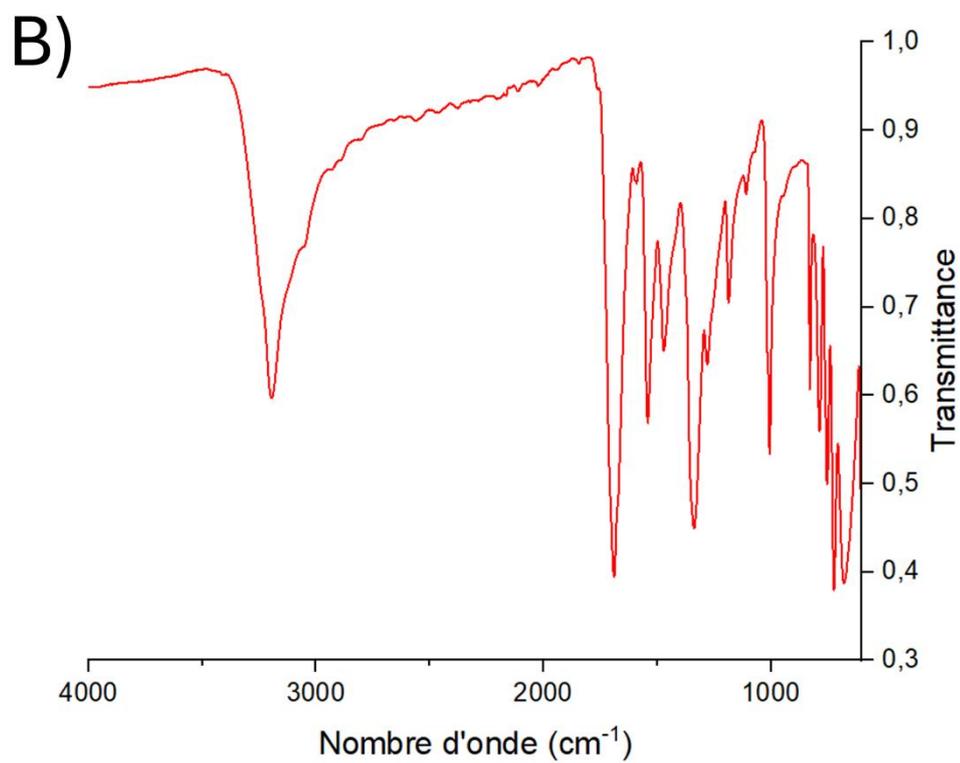


Figure 7 : Appareil FTIR Tensor 27 de chez Bruker

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

### b) Spectroscopie Raman

Quand la lumière traverse un milieu, la majeure partie est soit transmise, soit réfléchi, mais une faible partie de la lumière est diffusée par le matériau. En étudiant cette dernière, on remarque qu'une partie possède la même fréquence que la lumière incidente (diffusion de Rayleigh), mais qu'une autre possède une fréquence légèrement supérieure ou inférieure. Ce décalage en fréquence est appelé effet Raman.

Ce décalage en fréquence est provoqué par la collision d'un photon sur la molécule, qui va modifier son niveau d'énergie. Ainsi, si un photon d'énergie  $h\nu_0$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu_0$  la fréquence du photon, rencontre une molécule, le niveau d'énergie de cette dernière sera modifié. Si elle gagne une énergie  $h\nu$ , la fréquence de la lumière diffusée sera  $\nu_0 - \nu$  : c'est la diffusion Raman Stokes. A l'inverse, si elle perd de l'énergie lors de la collision, la fréquence sera  $\nu_0 + \nu$  : on parle alors de diffusion Raman anti-Stokes. Ces phénomènes sont schématiquement représentés en Figure 8). [12]

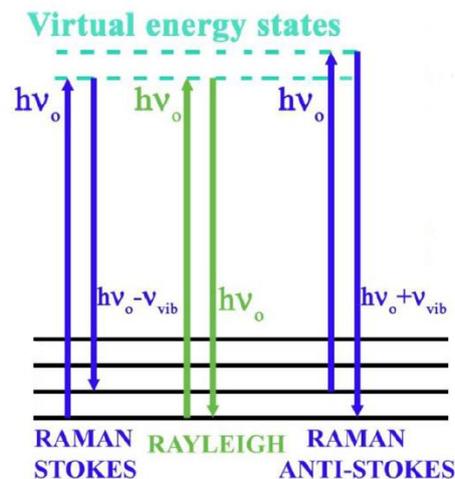


Figure 8: Schématisation des différents phénomènes de diffusion Raman [4]

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur cet effet. Ainsi, on envoie une lumière monochromatique sur le matériau étudié, et on observe la lumière diffusée. Complémentaire à la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman permet aussi de mettre les molécules dans des modes vibrationnels différents.

Durant ces travaux, la spectroscopie Raman a été mise en œuvre afin de déterminer non seulement la présence de certaines molécules au sein d'échantillons, mais également la répartition spatiale des molécules dans les matériaux étudiés. Les échantillons sont préparés en déposant le matériau sous forme de poudre sur une lame de verre. La poudre est étalée, pour avoir une épaisseur plus faible. L'appareil utilisé au long de cette thèse est un LabRAM HR Evolution (Figure 9), couplé à un laser de longueur d'onde de 532 nm, tous deux produits par Horiba.

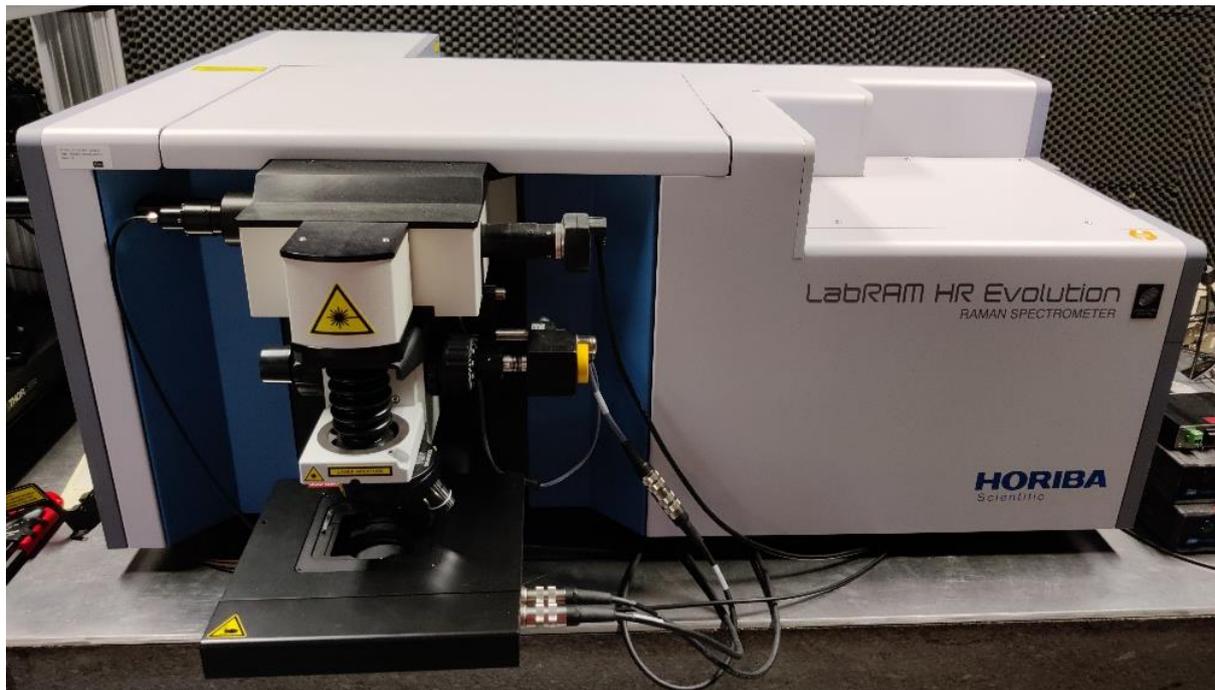


Figure 9: Appareil LabRAM HR Evolution de chez Horiba

#### 4) Techniques de caractérisation des sensibilités

Les sensibilités des matériaux produits au cours de cette thèse ont été étudiées : l'impact, la friction, et la décharge électrostatique. Pour chacune d'entre elles, les seuils de sensibilité ont été déterminés selon la méthode des six tests négatifs, décrite par l'Organisation des Nations Unies. [13] Selon cette méthode, le seuil de sensibilité est décrit comme étant la plus haute valeur (d'énergie ou de force appliquée à l'échantillon) pour laquelle on obtient six résultats négatifs consécutifs.

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

### a) Sensibilité à l'impact

Afin de déterminer le seuil de sensibilité à l'impact, on utilise un mouton de choc de masse connue, que l'on fait tomber d'une hauteur donnée sur l'échantillon étudié, placé entre deux étampes métalliques. La masse du marteau et sa hauteur de chute permettent de définir le niveau d'énergie appliqué à l'échantillon éprouvé. Sur l'appareil utilisé, un BFH-12 fabriqué par OZM Research (Figure 10A), la hauteur peut varier de 10 cm jusqu'à un mètre. Les moutons disponibles au laboratoire ont pour masse 250g, 500g, 1kg, 5kg, et 10kg. (Figure 10B) L'énergie appliquée sur l'échantillon peut donc varier entre 0,250 J et 100 J, suivant la formule :

$$E = m . g . h$$

avec m la masse du mouton de choc en kilogramme, h la hauteur de chute en mètre, et g l'accélération de pesanteur, arrondie à  $10 \text{ m.s}^{-2}$ .

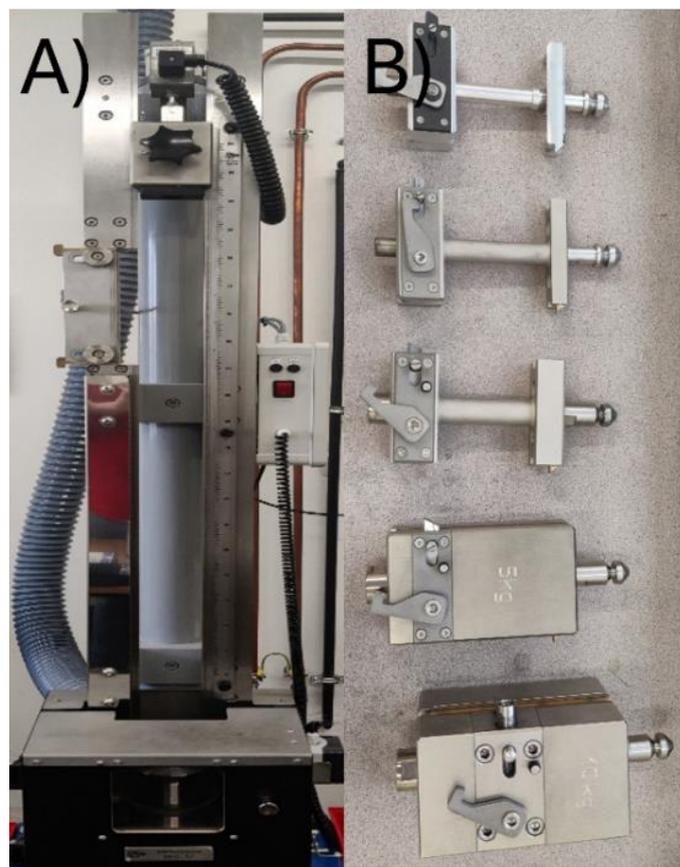


Figure 10 : Appareil BAM Fallhammer BFH-12 de chez OZM Research A) ; Les différentes masses tombantes utilisées au laboratoire rangées par ordre croissant de masse B)

Afin de préparer l'échantillon, 40 mm<sup>3</sup> du matériau sont placés entre deux étampes cylindriques en acier, enserrés par un anneau de guidage, en acier également. Les cylindres sont de types BFH-SR-200, 10x10 mm et l'anneau de guidage est de type BFH-SC-100, 16x10x13. Les deux types d'accessoires sont également fournis par OZM Research. La masse heurte le premier cylindre, qui transmet l'énergie reçue à l'échantillon.

L'avantage de cette méthode est qu'elle nécessite moins d'essais que la technique de Bruceton, qui donne une valeur moyenne de l'énergie permettant la réaction, avec une plage d'incertitudes. Un matériau est considéré comme sensible à l'impact si son seuil de sensibilité est inférieur à 2 J. [13]

### *b) Sensibilité à la friction*

Pour déterminer la sensibilité à la friction, un crayon en céramique va venir frotter l'échantillon préalablement placé sur une plaquette striée, en céramique également. Au cours du test, le crayon fait un unique mouvement d'aller-retour au contact de l'échantillon, perpendiculairement aux stries de la plaque. Le crayon est relié à un bras métallique. La force appliquée sur l'échantillon est variable, et est définie par la masse du poids accroché au bras, et par sa position sur ce dernier. Plus le poids sera lourd et placé vers le bout du bras, plus la force exercée sera grande.

Pour préparer l'échantillon, 10 mm<sup>3</sup> de matière sont déposés sur la plaque en céramique. La plaque est ensuite placée sous le crayon, en prenant soin d'aligner ce dernier avec l'échantillon.

L'appareil utilisé pendant cette thèse est appareil FSKM-10, fabriqué par OZM Research (Figure 11). Les plaques en céramique sont de type BFST-Pt-100, et les crayons de type BFST-Pn-400, tous deux fournis par OZM Research. Cet appareil permet de faire varier la force appliquée entre 0,1 et 360 N, à l'aide de deux bras différents et d'un jeu de neuf masses différentes. A l'ISL, un explosif est considéré comme sensible si son seuil est inférieur à 80 N. Comme pour la sensibilité à l'impact, le protocole suivi est celui du test à six négatifs. [13]



Figure 11: appareil FSKM-10 de chez OZM Research

c) *Sensibilité à la décharge électrostatique*

La sensibilité à la décharge électrostatique est simplement déterminée en plaçant le matériau énergétique entre deux électrodes distantes de 1 mm. Une décharge électrostatique, d'énergie définie est appliquée à l'échantillon.

L'énergie de la décharge dépend de deux facteurs : la tension appliquée et la capacité du circuit. La valeur de l'énergie en joule est donnée par l'équation suivante :

$$E = \frac{0,5U^2C^2}{C + C_k}$$

Avec U la tension appliquée en volt, C la capacité du condensateur choisie et  $C_k$  la capacité intrinsèque au circuit, toutes deux exprimées en farad.

Au cours de cette thèse, un appareil XSPARK 10 de chez OZM Research (Figure 12) a été utilisé. Cet appareil permet d'appliquer des tensions allant de 4 à 10 kV, et des capacités allant de 0,045 à 200 nF. Ainsi, l'énergie délivrée peut varier entre 0,14 mJ et 10 J. A l'ISL, un matériau est considéré comme sensible si son seuil est inférieur à 170 mJ sur six tests négatifs.



Figure 12: Appareil XSPARK 10 de chez OZM Research

### 5) Mesure des vitesses de détonation

Afin de mesurer les vitesses de détonations des différents échantillons, des tests en tube ont été réalisés. Ces tests consistent à observer, à l'aide d'une caméra ultra-rapide, la propagation du front d'onde le long d'un tube en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) transparent. La mesure se fait dans un caisson de détonation (Figure 13), timbré à 3 g d'explosif en équivalent TNT.

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

Parmi les différents éléments qui composent le caisson, on retrouve :

- 1) Le hublot d'observation : pendant une expérience, ce hublot est fermé à l'aide d'un carreau en verre feuilleté calé à l'aide de carrés en mousse. C'est par cette ouverture que les réactions sont enregistrées par la caméra ;
- 2) L'extraction des gaz et des fumées ;
- 3) Un évent muni d'une chicane ;
- 4) Les volets en acier, par lesquels les échantillons sont introduits dans le caisson.

Ces différentes zones sont indiquées sur la Figure 13.

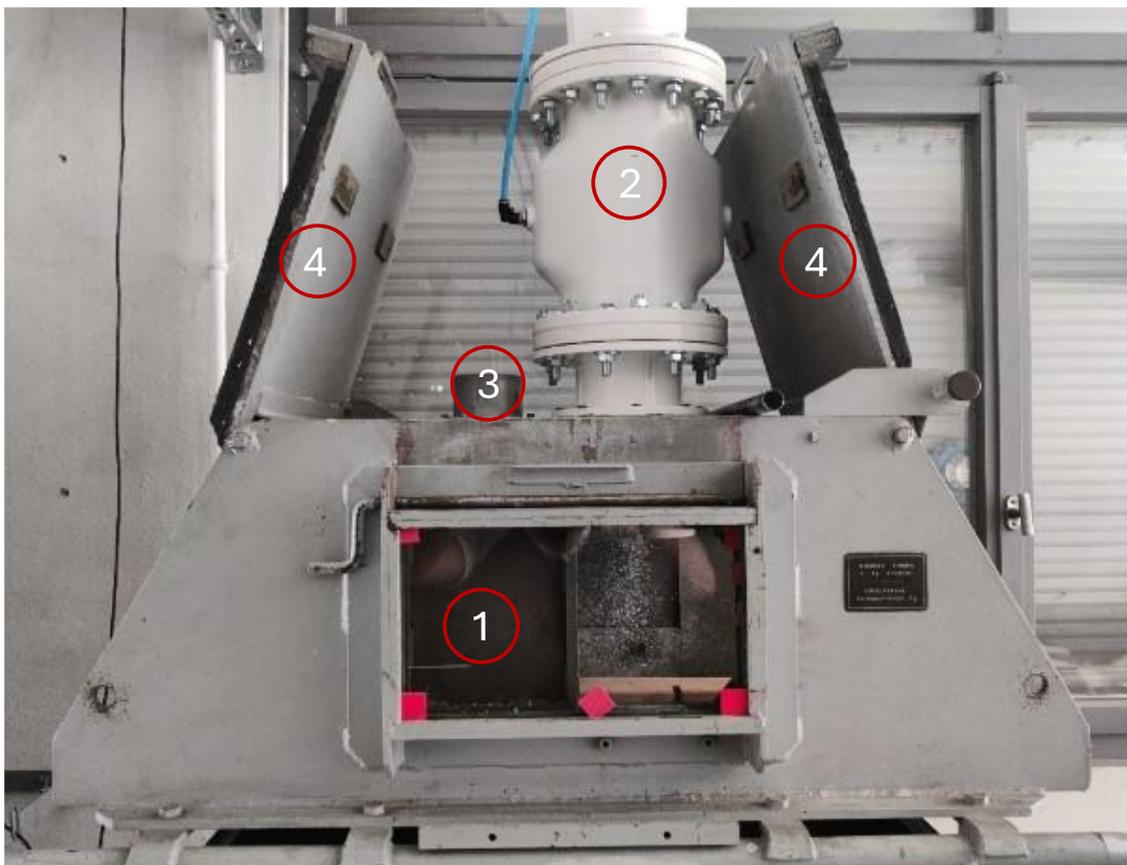


Figure 13: Caisson de détonation

Les tubes en PMMA utilisés mesurent 5 cm de longueur, et sont percés de part en part par un canal cylindrique de 3 mm de diamètre. (Figure 14) Le tube est rempli à l'aide d'un petit entonnoir, après avoir préalablement operculé l'une de ses extrémités par un morceau de scotch. Les tubes chargés de poudres libres doivent être préparés juste avant d'être tirés,

afin d'éviter tout risque de tassement (et donc de compression) sous l'action de la gravité durant leur stockage.



Figure 14: Tubes en PMMA utilisés lors des tests de détonation

Les tubes chargés de poudre comprimée à une densité supérieure à celle de la poudre libre sont préparés en tassant la poudre manuellement, ou en la comprimant à l'aide d'une presse hydraulique avec un piston (Figure 15). La densité est définie en calculant la hauteur correspondant à la masse d'explosif introduite dans le tube. Le chargement est effectué par étapes successives, de telle sorte que la hauteur d'explosif comprimée soit du même ordre que le diamètre du tube. Ce mode opératoire permet d'obtenir une densité de chargement homogène sur toute la longueur du tube. Les charges comprimées peuvent être préparées quelques jours avant les tirs.

Le tube chargé est placé dans le caisson sur un rail métallique en forme de U. Un détonateur est positionné au contact de la charge, du côté non operculé par le scotch.

Les détonateurs utilisés pour activer la détonation des charges étaient de type MIR-0, fabriqués par Davey-Bickford. La caméra ultrarapide mise en œuvre est un modèle Fastcam SA-Z provenant de chez Photron et réglée pour enregistrer 900 000 images par seconde. Les images ont un format de 128x56 pixels. La vitesse de détonation est

## Chapitre 2 : Produits, matériels et méthodes

calculée en analysant la vidéo image par image, en calculant la pente de la droite obtenue en représentant la distance parcourue par le front d'onde en fonction du temps.



Figure 15: Presse hydraulique utilisée pour la compression dans les tubes

## Bibliographie

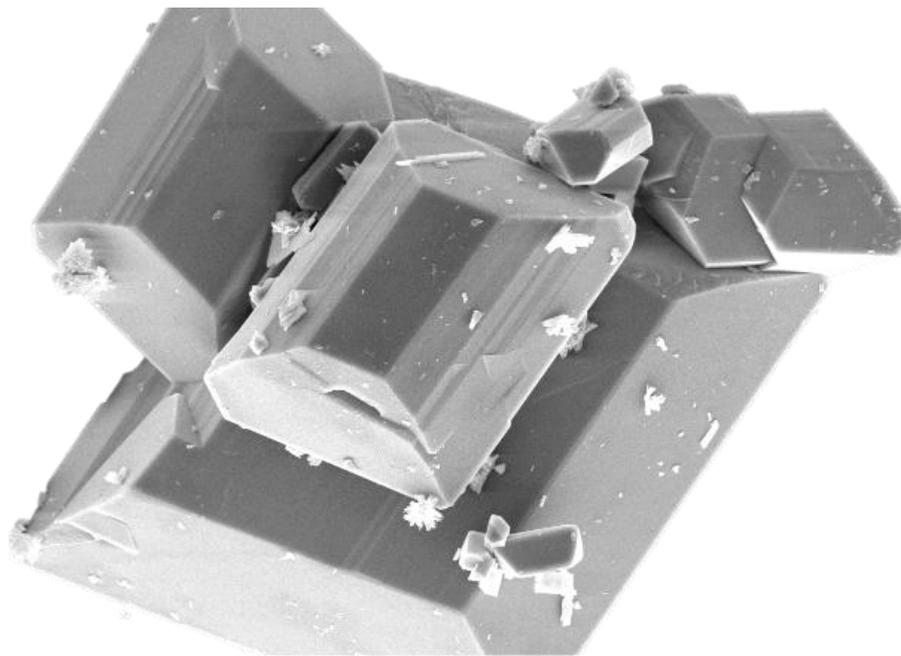
- [1] P. Gimenez, P. Chabin, J. Mala, et C. Spyckerelle, « An extensive experimental study of pressed NTO », *10th Int. Detonation Symp.*, p. 276-283, juill. 1993.
- [2] Department of Defense, « Military Specification - HMX », Department of Defense, USA, MIL-H-45444B, févr. 1974.
- [3] D. H. Prüssing, « Synthesis by spray flash evaporation of pure oxides, oxide mixtures and mixed oxides: photocatalytic and pyrotechnic applications », Université de Strasbourg, Saint-Louis, France.
- [4] M. Vince, « Analyses in situ et approche paramétrique du procédé Spray Flash Evaporation pour l'élaboration d'hexolites », Université de Strasbourg, Saint-Louis, France, 2024.
- [5] X.-W. Lin *et al.*, « Categorization of iso-pentane flashing spray based on morphology, thermodynamical and mechanical effects », *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 170, p. 104657, janv. 2024, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104657.
- [6] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, et J. P. O'Connell, *Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition*, Fifth edition. in McGraw-Hill's AccessEngineering. New York, N.Y: McGraw-Hill Education, 2020.
- [7] E. Lobry, J.-E. Berthe, et D. Spitzer, « Spray flash evaporation SFE process: Identification of the driving parameters on evaporation to tune particle size and morphology », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 231, p. 116307, févr. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2020.116307.
- [8] M. Guillevic, « Élaboration de composites énergétiques à base de nanodiamants, étude des propriétés réactives en fonction de leur morphologie », Université de Strasbourg, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019STRAE049/document>
- [9] A. Sève, V. Pichot, F. Schnell, et D. Spitzer, « Trinitrotoluene Nanostructuring by Spray Flash Evaporation Process », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 42, n° 9, p. 1051-1056, sept. 2017, doi: 10.1002/prop.201700024.
- [10] W. H. Bragg, W. L. Bragg, R. W. James, et H. Lipson, *The Crystalline State: A general survey, by W. L. Bragg*. in *The Crystalline State*. G. Bell, 1933. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=EacsAAAAYAAJ>
- [11] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), « absorbance ». doi: 10.1351/goldbook.A00028.
- [12] T. Jawhari, J. R. Seoane, et X. Llovet Ximenes, « Raman spectroscopy as a powerful analytical tool: probing the structure of matter », in *Handbook of Instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research*, 1 vol., Université de Barcelone: Université de Barcelone, 2012.
- [13] United Nations, *Manual of Tests and Criteria*, 8<sup>e</sup> éd. New York, NY: United Nations, 2023.



# Chapitre 3

---

## Tentatives de cocrystallisation





### Introduction

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, la cocrystallisation, qui consiste à associer des molécules au sein d'une même maille cristalline, est la méthode de formulation qui permet de d'atteindre le meilleur degré d'homogénéité d'un mélange.

Dans le domaine des matériaux énergétiques, les cocristaux ont également fait leur apparition, avec l'élaboration du premier cocrystal explosif CL-20/TNT par Bolton *et al.* en 2011. [1] Depuis, cette technique a été utilisée pour élaborer des cocristaux de CL-20/HMX [2], de CL-20/MDNT (1-méthyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole) [3], ou encore de CL-20/NQ. [4] Les produits élaborés par cocrystallisation présentent en général des propriétés intermédiaires entre celles des deux molécules précurseurs : le cocrystal CL-20/TNT, par exemple, présente une vitesse et une pression de détonation, un seuil de sensibilité à l'impact, et un point de fusion intermédiaires entre ceux du CL-20 et du TNT. [1], [5], [6].

En parallèle, des recherches ont été menées afin d'étudier la cocrystallisation de l'ONTA et du HMX. Selon les simulations menées par Lin *et al.*, la formation du cocrystal ONTA/HMX est possible d'un point de vue thermodynamique, et il pourrait être formulé. La vitesse de détonation de ce produit serait située entre celles des deux matériaux de départ, mais sa densité pourrait être plus élevée. [7] En revanche, aucune étude publiée n'a encore apporté la preuve de l'existence de ce cocrystal [8]. Aussi, la première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de la cocrystallisation des molécules d'ONTA et de HMX, dans l'optique de créer un matériau hybride.

Ce troisième chapitre a pour objectif de décrire les méthodes qui ont été explorées expérimentalement afin d'essayer d'obtenir le cocrystal ONTA/HMX. Les expériences réalisées en utilisant le procédé d'évaporation flash de spray (SFE) seront décrites dans la première partie. La seconde partie traitera des expériences réalisées en recourant à la méthode de recristallisation par antisolvant.

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>99</b>
<b>Table des matières</b>	<b>100</b>
<b>Table des Figures</b>	<b>101</b>
<b>Table des Tableaux</b>	<b>102</b>
<b>I. Utilisation du procédé SFE pour l'obtention de cocristaux</b>	<b>103</b>
<b>1) Tests préliminaires</b>	<b>103</b>
<b>2) Premières expériences de cristallisation par le procédé SFE</b>	<b>105</b>
a) Utilisation de solutions d'ONTA et de HMX dans l'acétone	105
b) Utilisation de solutions d'ONTA et de HMX dans des mélanges ACN-THF	111
<b>3) Introduction de particules fines d'aluminium dans la solution</b>	<b>117</b>
<b>II. Recristallisation par antisolvant</b>	<b>121</b>
<b>1) Recristallisation en utilisant le chloroforme comme antisolvant</b>	<b>122</b>
a) Préparation de l'échantillon	122
b) Caractérisation de l'échantillon	122
<b>2) Recristallisation avec d'autres antisolvants</b>	<b>127</b>
a) Première approche	127
a) Deuxième approche	133
<b>Conclusion</b>	<b>137</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>138</b>

### Table des Figures

Figure 1 : Images MEB de l'ONTA A) et du HMX B) ; Distribution de tailles des particules d'ONTA C) et de HMX D) _____	107
Figure 2: Images MEB A) et distribution en taille des particules B) de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 élaboré à partir d'une solution de ces explosifs dans l'acétone _____	108
Figure 3 : Diffractogrammes de rayons X des précurseurs commerciaux : ONTA A) ; HMX B) __	109
Figure 4 : Diffractogramme du matériau ONTA-HMX produit par le procédé SFE à partir d'une solution de ces explosifs dans l'acétone _____	110
Figure 5: Images MEB A) et distribution en taille des particules B) de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 élaboré à partir d'une solution de ces explosifs dans un mélange ACN-THF _____	112
Figure 6 : Diffractogramme de rayons X du matériau ONTA-HMX produit par SFE à partir d'une solution dans un mélange ACN-THF 2:1 _____	113
Figure 7 : Images MEB de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 dans le solvant ACN-THF 1:1 A) ; Distribution de taille de particules de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 dans le solvant ACN-THF 1:1 B) _____	114
Figure 8 : Diffractogramme du matériau ONTA-HMX produit par SFE à partir du solvant ACN-THF 1:1 _____	115
Figure 9 : Diffractogramme des trois échantillons faits par SFE _____	116
Figure 10 : Images MEB A) et distribution de tailles de particules B) du nano-aluminium _____	117
Figure 11 : Dispersion d'aluminium dans le solvant ACN-THF 2:1, après 24h _____	118
Figure 12 : Images MEB A) et distribution de taille de particules de l'échantillon aluminisé B) _____	119
Figure 13 : Diffractogramme de l'échantillon aluminisé _____	120
Figure 14 : Dispositif permettant le mélange des liquides en amont de la buse du réacteur SFE _____	121
Figure 15 : Courbes d'analyse DSC de l'ONTA, du HMX, et de l'échantillon ONTA-HMX produit au laboratoire selon le protocole décrit par Li et al _____	123
Figure 16 : Image MEB de l'échantillon produit au laboratoire _____	124
Figure 17 : Diffractogramme du HMX, de l'échantillon et de l'ONTA _____	125
Figure 18 : Cartes Raman de l'échantillon _____	126
Figure 19 : Spectres infrarouge de l'ONTA A) ; du HMX B) _____	129
Figure 20 : Spectres infrarouges de l'échantillon RAH6-1 A) ; de l'échantillon RAH7-1 B) ; du résidu de filtration de RAH6-1 C) ; du résidu de filtration de RAH7-1 D) _____	130
Figure 21 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons RAH6-1 et RAH7-1 A) ; diffractogrammes des résidus de filtration des échantillon RAH6-1 et RAH7-1 B) _____	132
Figure 22 : Spectres infrarouges de l'échantillon RAH6-2 A) ; du résidu de filtration de l'échantillon RAH6-2 B) _____	135
Figure 23 : Diffractogramme de l'échantillon RAH6-2 et du résidu de sa filtration _____	136

## Table des Tableaux

Tableau 1 : solubilités de l'ONTA et du HMX dans différents solvants _____	104
Tableau 2: Solubilité de l'ONTA et du HMX dans les différents mélanges ACN/THF ___	105
Tableau 3 : Tailles des cristallites de l'échantillon, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés pour le matériau ONTA-HMX produit dans l'acétone ____	111
Tableau 4 : Tailles des cristallites de l'échantillon, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés pour l'échantillon produit dans le solvant ACN-THF 2:1 __	113
Tableau 5 : Tailles des cristallites de l'échantillon, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés pour l'échantillon produit dans le solvant ACN-THF 1:1 __	115
Tableau 6 : Conditions expérimentales de la première série d'expériences _____	127
Tableau 7 : Conditions expérimentales de la production de l'échantillon RAH6-2 ____	133

### I. Utilisation du procédé SFE pour l'obtention de cocristaux

Le procédé SFE a déjà été utilisé pour la préparation de cocristaux, composés de molécules inertes au plan énergétique comme la caféine et l'acide oxalique, ou de matériaux énergétiques, comme le CL-20 et le HMX. [9] Le procédé SFE a ici été utilisé afin d'essayer d'obtenir le cocrystal ONTA/HMX.

#### 1) Tests préliminaires

La première étape de ces recherches a consisté à déterminer la nature des solvants à utiliser pour préparer des solutions individuelles de HMX et d'ONTA, ainsi qu'une solution contenant les deux explosifs. Les solvants utilisés dans le procédé SFE doivent être faciles à évaporer, et avoir une température d'ébullition peu élevée, typiquement inférieure à 100°C, mais idéalement aussi basse que possible. La solubilité du HMX et de l'ONTA a donc été étudiée de manière qualitative, dans une série de solvants communs (Tableau 1).

Pour cela, une pointe de spatule d'explosif a été déposée dans un tube à essai. Chaque tube a ensuite été rempli environ jusqu'au quart de sa hauteur, puis bouché. Les tubes ont ensuite été laissés sur la pailasse à température ambiante, et observés toutes les cinq minutes environ, afin d'évaluer la progression des dissolutions. Si après deux heures, l'explosif n'était pas dissous, la solubilité était considérée comme mauvaise ; si l'explosif était dissous, la solubilité était considérée comme bonne. La solubilité était considérée comme très bonne si l'explosif était dissous en moins de 10 minutes.

Tableau 1 : solubilités de l'ONTA et du HMX dans différents solvants à température ambiante

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Solubilité de l'ONTA	Solubilité du HMX
Acétone	56	<b>Bonne</b>	<b>Bonne</b>
Eau	100	<b>Bonne</b>	Mauvaise
Ethanol	78	<b>Bonne</b>	Mauvaise
Acétate d'éthyle	77	Mauvaise	Mauvaise
Acétonitrile	82	Mauvaise	<b>Bonne</b>
Méthanol	65	<b>Bonne</b>	Mauvaise
Isopropanol	82	Mauvaise	Mauvaise
Dichlorométhane	40	Mauvaise	Mauvaise
Chloroforme	61	Mauvaise	Mauvaise
Hexane	69	Mauvaise	Mauvaise
Acide acétique	117	Mauvaise	Mauvaise
Ether diéthylique	35	Mauvaise	Mauvaise
Méthyl tert-butyl ether	55	Mauvaise	Mauvaise
Tétrahydrofurane	66	<b>Très bonne</b>	Mauvaise

L'acétone est le seul solvant capable de dissoudre convenablement les deux explosifs, le tétrahydrofurane (THF) et l'acétonitrile (ACN) sont respectivement les meilleurs solvants de l'ONTA et du HMX.

Ces solvants ont été utilisés en mélange afin de former un liquide capable de dissoudre de manière similaire les deux explosifs.

Cinq mélanges ACN-THF ont été produits en proportions molaires différentes : 1:1, 1,5:1, 2:1, 3:1 et 4:1. Les tests de solubilité ont consisté à disperser individuellement, dans 50 mL de chacun de ces mélanges, 500 mg d'explosif à température ambiante. Les principaux résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau 2.

## Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

Tableau 2: Solubilité de l'ONTA et du HMX dans les différents mélanges ACN/THF à température ambiante

Solvant ACN:THF (mol:mol)	Solubilité de l'ONTA	Solubilité du HMX
1:1	Solution saturée	Solution saturée
1,5:1	Solution homogène après quelques heures	Solution homogène après 24h
2:1	Solution homogène en quelques minutes	Solution homogène en quelques minutes
3:1	Solution homogène en quelques dizaines de minutes	Solution homogène en quelques minutes
4:1	Solution homogène en quelques heures	Solution homogène en quelques secondes

Si la plupart des mélanges dissolvent les deux molécules dans ces conditions, le mélange 2:1 est celui dans lequel les précurseurs montrent une solubilité apparente similaire. Avec une proportion molaire plus importante d'acétonitrile, la dissolution de l'ONTA est plus lente que celle du HMX. Dans le cas contraire, l'ONTA se dissout plus rapidement.

### 2) Premières expériences de cristallisation par le procédé SFE

#### a) *Utilisation de solutions d'ONTA et de HMX dans l'acétone*

- Formulation des échantillons

Le premier essai de cocrystallisation du HMX et de l'ONTA par le procédé SFE a été réalisé en utilisant une solution de ces deux explosifs dans de l'acétone. Cette méthode avait été explorée au laboratoire par Cédric MARTIN qui avait utilisé une solution équimolaire de ces explosifs avec une concentration massique de 2 %, mais n'était pas parvenu à élaborer une structure cocrystalline [10]. Le protocole expérimental qui avait été mis au point a été repris en augmentant la concentration relative de l'ONTA, de

manière à avoir un ratio molaire ONTA/HMX égal à 2:1. Les expériences de submicronisation ont été conduites avec une buse de pulvérisation de type BETE de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, portée à une température de 110°C.

- Caractérisation des échantillons

Les échantillons ont été analysés par plusieurs méthodes, notamment la microscopie électronique à balayage. Les caractéristiques des échantillons produits, ont été comparées avec celles des produits commerciaux qui ont servi de précurseurs. Ces clichés, avec la distribution de taille de particules, sont présentés en Figure 1.

L'ONTA commercial (Figure 1A) est composé de particules angulaires amassées, avec des surfaces localement lisses, des formes aléatoires et des tailles de particules inférieures à 450  $\mu\text{m}$  (Figure 1C). Le HMX commercial (Figure 1B) est, quant à lui, composé de particules moins amassées, plus ovoïdes, et également localement lisses, même si elles présentent quelques irrégularités. Leurs tailles sont en revanche moins grandes que celles de l'ONTA (Figure 1D). Les distributions en tailles mesurées sont en accord avec les classes granulométriques de l'ONTA (Classe 1) et du HMX (Classe E).

Les images MEB de l'échantillon produit sont présentées en Figure 2, avec la distribution en tailles de particules correspondante. Les tailles ont été mesurées par l'analyse de plusieurs images de grossissement de 10000.

Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

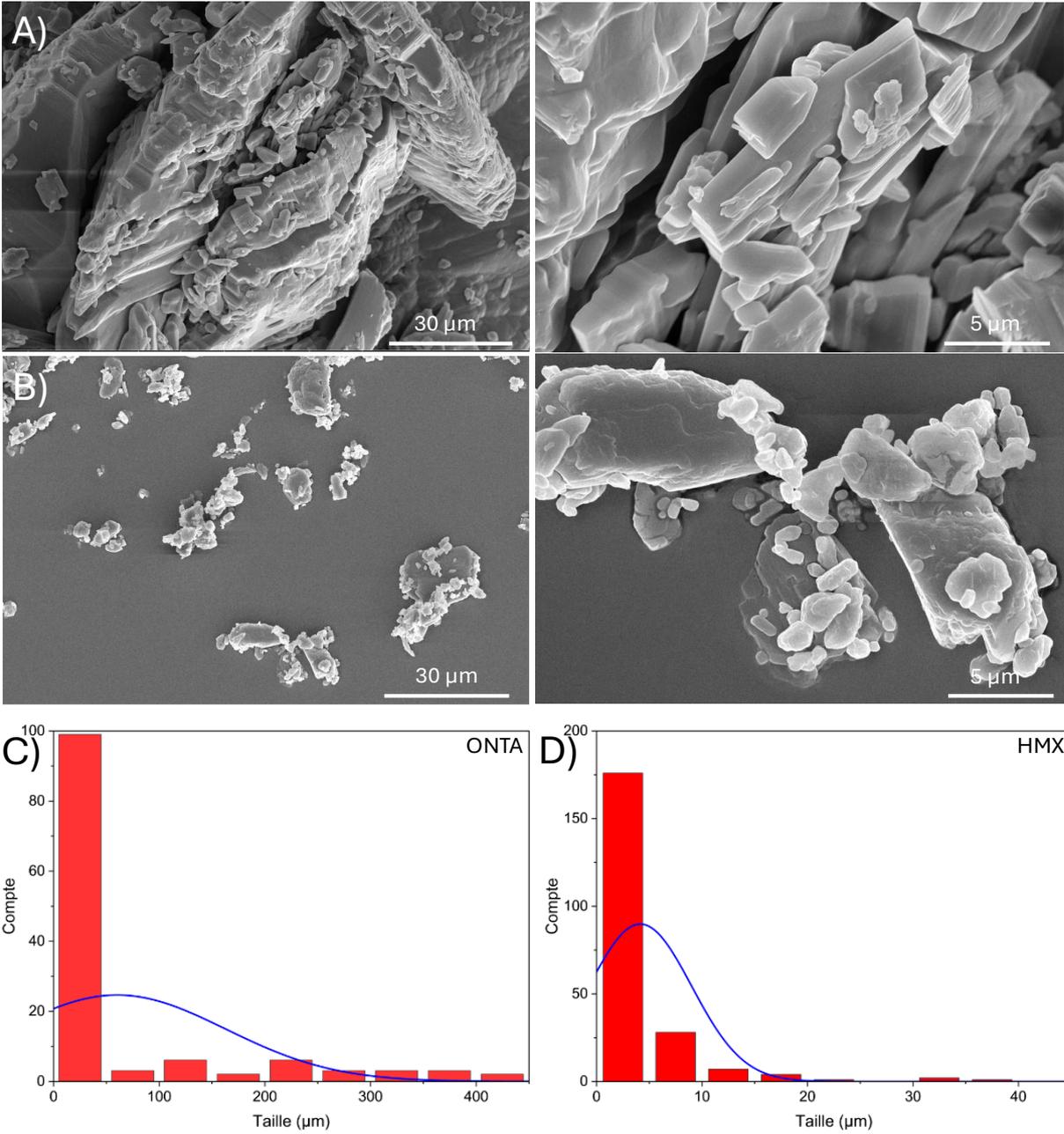


Figure 1 : Images MEB de l'ONTA A) et du HMX B) ; Distribution de tailles des particules d'ONTA C) et de HMX D)

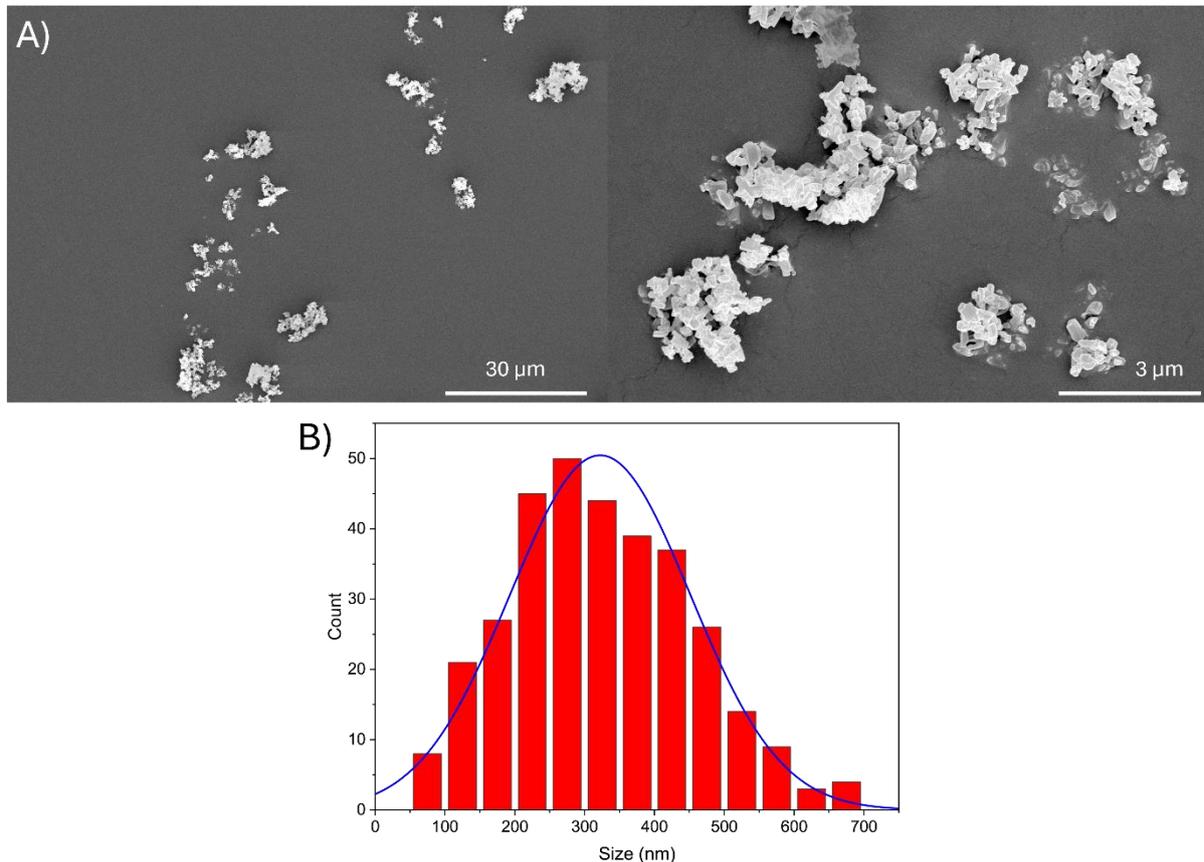


Figure 2: Images MEB A) et distribution en taille des particules B) de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 élaboré à partir d'une solution de ces explosifs dans l'acétone.

Les particules sont agglomérées ; l'observation au microscope électronique (Figure 2) ne permet pas de déterminer la nature des particules observées, mais seulement de caractériser leur taille. Les particules s'agglomèrent en un premier temps en petits agrégats (ayant une taille moyenne d'environ 3 μm), qui à leur tour s'agrègent pour en former des plus gros (environ 8 μm). Les dimensions fractales d'agrégats produits par aérosols présentées par Botet *et al.* sont de 1,8 [11]. Les dimensions fractales des agrégats, estimées grâce au logiciel *Fractal Dimension Estimator*, donnent des valeurs de dimensions fractale de 2 à la fois pour les petits comme pour les gros agrégats. Cette valeur, supérieure à celle de Bertot *et al.* montre que l'agrégation des particules n'est pas simplement dû à l'action du SFE, mais également à une agrégation ayant lieu dans le filtre.

La taille moyenne des particules de l'échantillon est de 320 nm. Les particules obtenues sont de taille submicrométrique. Elles sont toutefois moins fines que celles qui avaient

### Chapitre 3 : Tentatives de cocristallisation

été produites par Cédric MARTIN en utilisant une température de buse plus élevée (160°C) et qui avaient une taille moyenne de seulement 80 nm [10]. Le recours à une température plus élevée accélère l'évaporation des gouttelettes de solvant, ce qui limite la croissance des particules d'explosif.

Afin de déterminer si le cocrystal a été formé, il faut analyser l'échantillon par diffraction de rayons X, pour vérifier si des pics sont apparus ou ont été décalés. L'ONTA et le HMX commerciaux utilisés comme précurseurs ont été analysés, avec une plage angulaire s'étendant de 5 à 90°. Ces analyses sont présentées en Figure 3. Le premier pic vers 5°, qui possède toujours une intensité d'environ 1200 UA, est un pic dû au porte-échantillon. Ces diffractogrammes correspondent à la carte PDF-00-54-1529 de l'ONTA et à la carte PDF-00-42-1768 du  $\beta$ -HMX.

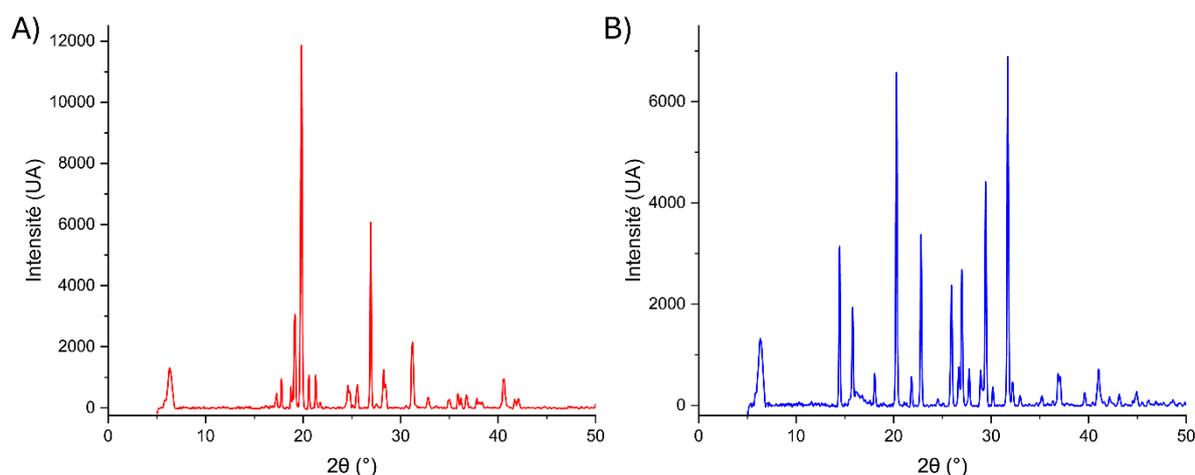


Figure 3 : Diffractogrammes de rayons X des précurseurs commerciaux : ONTA A) ; HMX B)

Le diffractogramme de l'échantillon est présenté en Figure 4. Les pics du HMX sur ce diffractogramme sont très difficiles à discerner. En revanche, aucun décalage de pic et aucune apparition de nouveau pic ne peuvent être observés. Le matériau obtenu n'est donc pas un cocrystal.

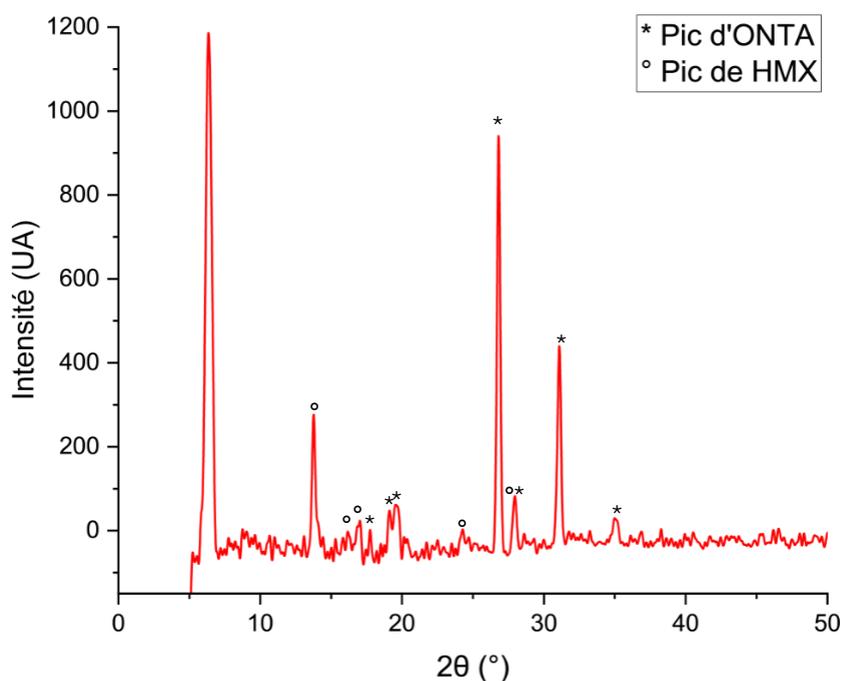


Figure 4 : Diffractogramme du matériau ONTA-HMX produit par le procédé SFE à partir d'une solution de ces explosifs dans l'acétone

En revanche, il est possible d'utiliser la formule de Scherrer [12] pour calculer la taille des cristallites au sein des particules. Cette formule est définie par :

$$(1) \quad h = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

avec  $h$  la taille des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde ( $K\alpha_1$ ) de l'anticathode de cuivre utilisée ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $B$  la largeur à mi-hauteur du pic considéré en radians, et  $\theta$  l'angle de diffraction du pic analysé,  $K$  étant un facteur de forme pris égal à 0,9.

Ces résultats sont présentés en Tableau 3. Au vu des tailles des cristallites, on peut conclure que les particules sont polycristallines. Le rapport entre la taille moyenne des particules observées au MEB et la taille des cristallites est d'environ 10. Les particules ont donc un volume environ 1000 fois plus grand que celui des cristallites élémentaires.

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

Tableau 3 : Tailles des cristallites de l'échantillon, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés pour le matériau ONTA-HMX produit dans l'acétone

Pic	Largeur à mi-hauteur		2 $\theta$ (°)	Taille (Å)
	°	mrad		
ONTA	0.261	4.55	31.22	317
HMX	0.222	3.88	13.90	360

Ces résultats montrent qu'un matériau dans lequel l'ONTA et le HMX s'assemblent par cocrystallisation ne peut pas être obtenu par le procédé SFE à partir d'une solution de ces deux explosifs réalisée dans l'acétone. Les expériences qu'avaient réalisées Cédric MARTIN sur ce matériau avaient d'ailleurs conduit à une conclusion similaire. Ces résultats ont conduit à considérer l'usage d'autres solvants pour essayer d'induire la cocrystallisation des explosifs.

#### *b) Utilisation de solutions d'ONTA et de HMX dans des mélanges ACN-THF*

En changeant le solvant, on change la nature des interactions du solvant avec les deux molécules dissoutes. Ainsi, avec un solvant différent, les recristallisations des molécules devraient être également modifiées. Avec un solvant dans lequel les deux explosifs ont une solubilité apparente similaire, on peut envisager des recristallisations simultanées au cours desquelles les deux molécules pourraient s'assembler dans une structure cocrystalline.

- Solvant ACN-THF 2:1

Le premier solvant utilisé est le mélange ACN-THF 2:1 (mol:mol). Les images MEB de l'échantillon produit sont présentées en Figure 5, avec la distribution en taille de particules correspondante. La taille moyenne des particules obtenues (260 nm) est plus petite que celle des particules composant l'échantillon élaboré à partir d'une solution dans l'acétone (320 nm). Ceci pourrait être expliqué par une meilleure solubilité des explosifs dans ce solvant, qui retarderait la recristallisation et limiterait la croissance des cristallites. On constate également que le produit est moins résistant à l'échauffement

produit par le faisceau d'électrons du MEB, et qu'il se dégrade quand le grandissement est augmenté.

La dimension fractale estimée des agrégats est également de 2, confirmant que l'agrégation continue dans le filtre. Les agrégats de particules ont une dimension moyenne d'environ 3  $\mu\text{m}$  comme précédemment.

La poudre obtenue a été caractérisée par DRX (Figure 6). Aucun nouveau pic de diffraction, ni décalage de pic ne peut être observé, ce qui montre que le produit formulé n'est pas un cocrystal. En outre, les tailles de cristallites de l'ONTA et du HMX (Tableau 4) sont de tailles similaires à celles du matériau préparé en utilisant l'acétone comme solvant ; les particules sont également polycristallines.

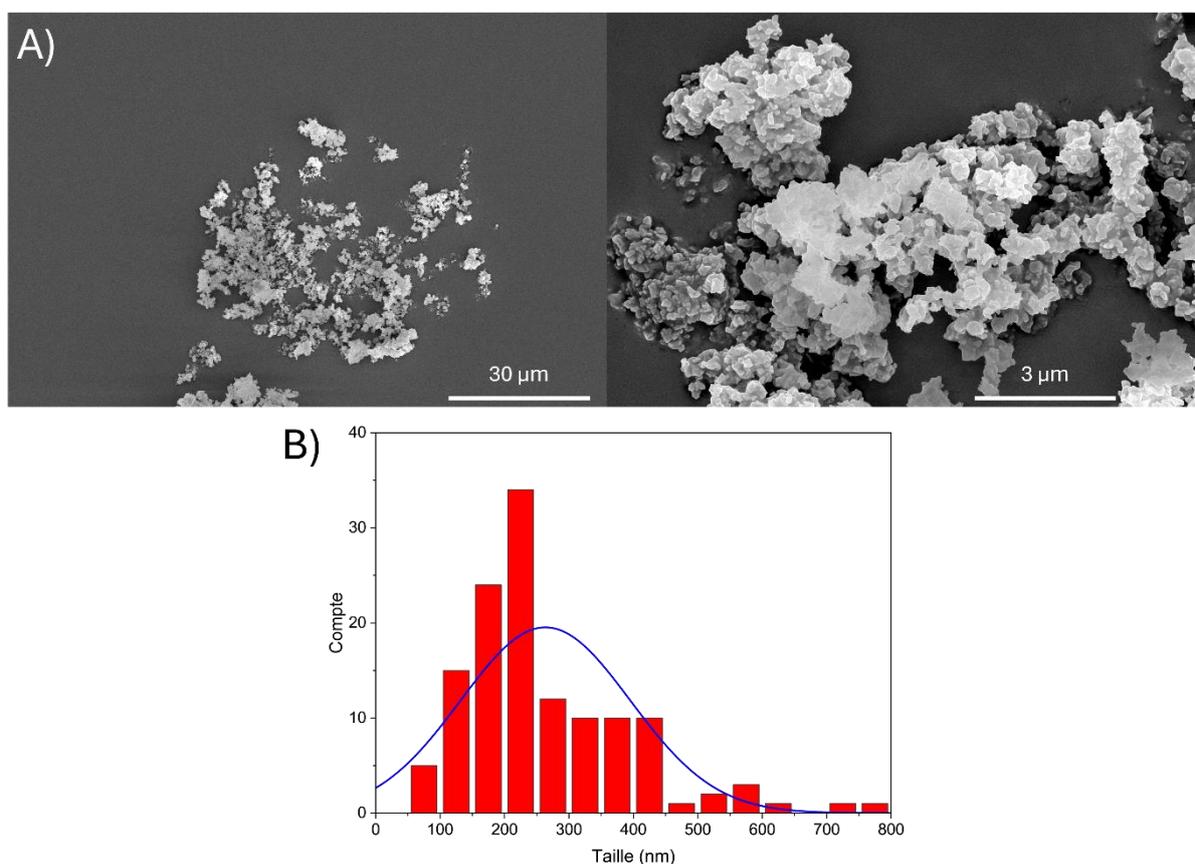


Figure 5: Images MEB A) et distribution en taille des particules B) de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 élaboré à partir d'une solution de ces explosifs dans un mélange ACN-THF 2:1

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

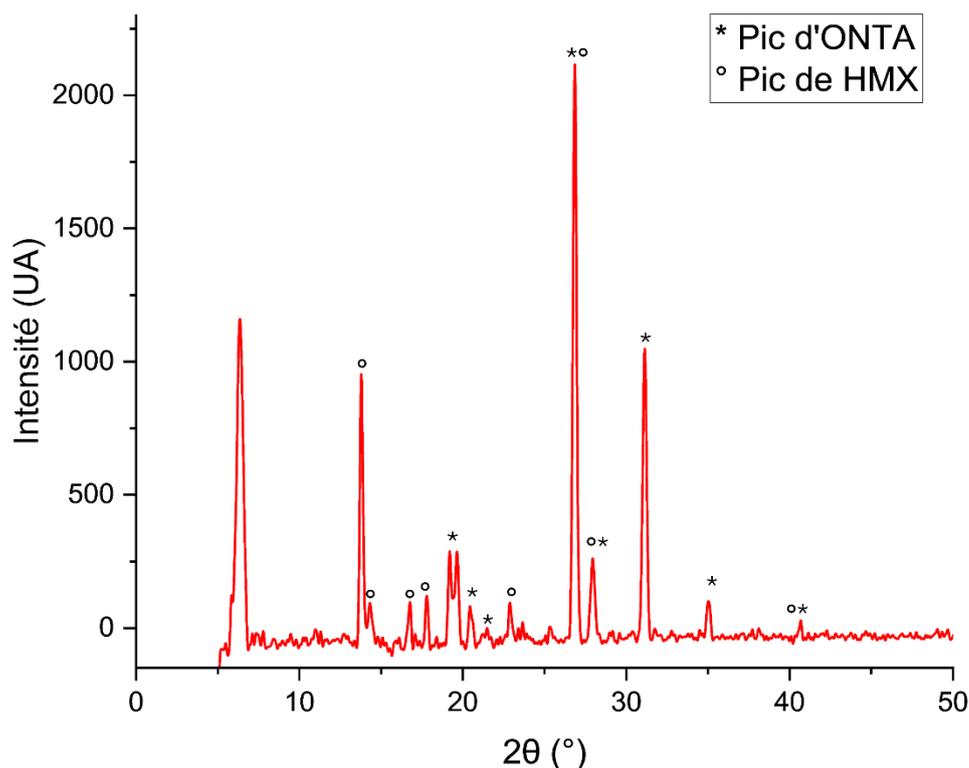


Figure 6 : Diffractogramme de rayons X du matériau ONTA-HMX produit par SFE à partir d'une solution dans un mélange ACN-THF 2:1

Tableau 4 : Tailles des cristallites de l'échantillon, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés pour l'échantillon produit dans le solvant ACN-THF 2:1

Pic	Largeur à mi-hauteur		2θ (°)	Taille (Å)
	°	mrad		
ONTA	0.271	4.73	31.13	304
HMX	0.222	3.88	13.79	360

- Solvant ACN-THF 1:1

Un matériau ONTA-HMX a ensuite été élaboré par le procédé SFE, en utilisant un mélange équimolaire d'ACN et de THF dans lequel les deux explosifs sont moins solubles. Les clichés MEB de l'échantillon obtenus sont présentés en Figure 7, accompagnés par la distribution de taille des particules correspondante. La taille moyenne des particules de cet échantillon se situe aux alentours de 310 nm. La dimension fractale estimée des agrégats est également de 2, confirmant que l'agrégation continue dans le filtre. Ces particules s'agglomèrent en amas de dimensions 5 à 30 fois plus grandes que celles des particules qui les constituent (6 µm pour les petits agrégats, 11 µm pour les gros). Des

tailles d'agrégats plus importantes soulignent l'agglomération dans le filtre, peut-être accentuée par des interactions entre le produit et le filtre.

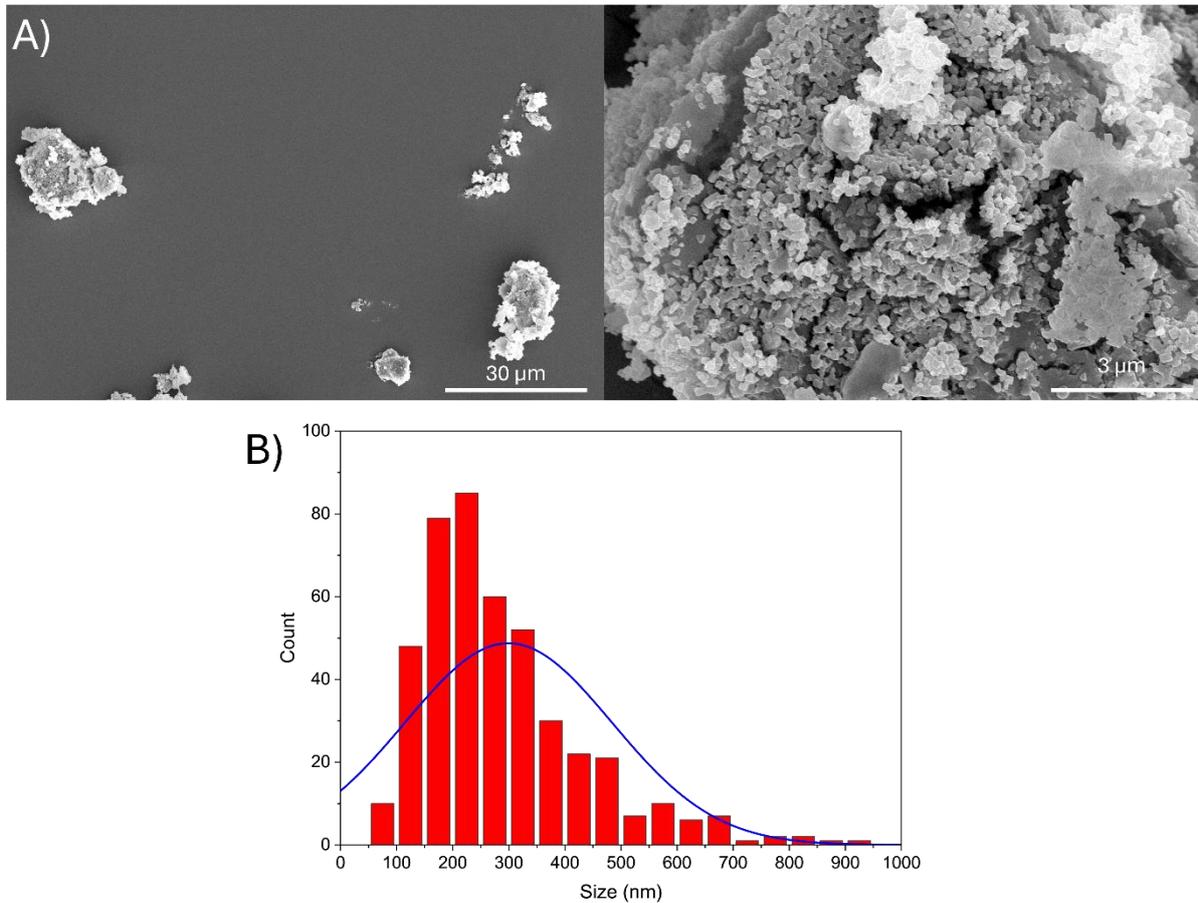


Figure 7 : Images MEB de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 dans le solvant ACN-THF 1:1 A) ; Distribution de taille de particules de l'échantillon ONTA-HMX 2:1 dans le solvant ACN-THF 1:1 B)

L'analyse par DRX de l'échantillon (Figure 8) montre que les pics de diffraction des deux explosifs ressortent mieux de la ligne de base que dans le cas des matériaux étudiés précédemment. Pour cette raison, on observe un chevauchement des pics de diffraction, avec la présence de deux massifs de pics entre 15 et 22°. L'analyse de ce diffractogramme montre qu'aucun nouveau pic ni décalage de pic ne peut être observé : le matériau élaboré n'est donc pas un cocrystal. Le Tableau 5 présente les tailles des cristallites calculées à partir du diffractogramme. Les cristallites de HMX sont de plus grandes tailles que celles d'ONTA. En considérant la différence entre les températures d'ébullition des solvants (16°C), on peut supposer que le THF s'évapore en premier. Ainsi, la cristallisation rapide des cristallites d'ONTA se déroule en premier lieu, suivie de celle des cristallites de HMX, avec l'évaporation de l'acétonitrile. La diminution de la taille des cristallites

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

d'ONTA qui contribue à élargir les pics de diffraction peut aussi expliquer le chevauchement de certains pics de diffraction.

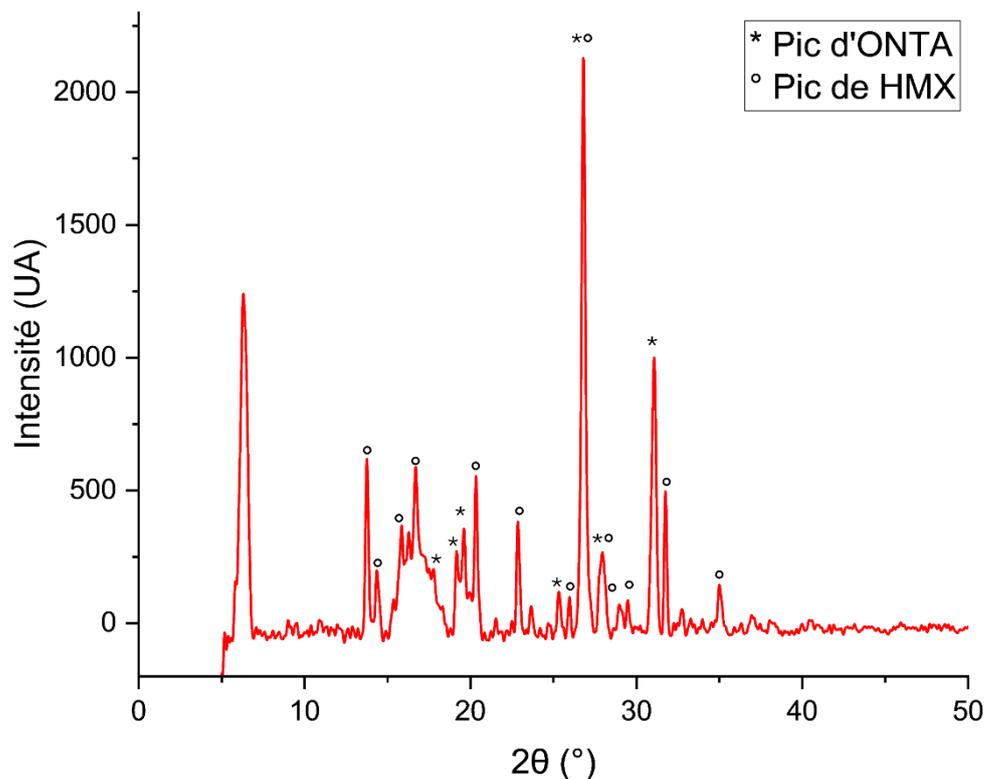


Figure 8 : Diffractogramme du matériau ONTA-HMX produit par SFE à partir du solvant ACN-THF 1:1

Tableau 5 : Tailles des cristallites de l'échantillon, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés pour l'échantillon produit dans le solvant ACN-THF 1:1

Pic	Largeur à mi-hauteur		2θ (°)	Taille (Å)
	°	mrad		
ONTA	0.301	5.25	31.07	274
HMX	0.200	3.49	13.77	400

La comparaison des diffractogrammes de rayons X des trois matériaux ONTA-HMX produits par SFE (Figure 9), montre que le HMX est mieux cristallisé dans les matériaux préparés à partir de solutions dans les mélanges ACN-THF.

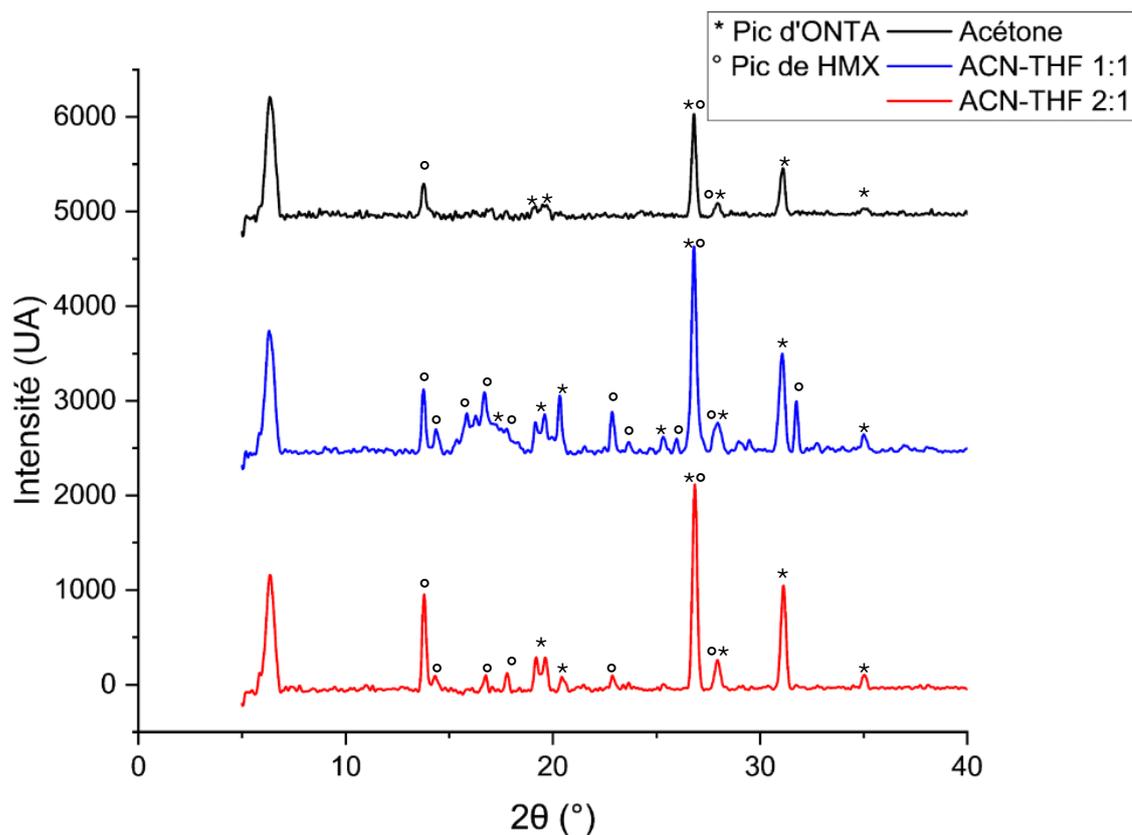


Figure 9 : Diffractogramme des trois échantillons faits par SFE

En conclusion, l'usage de solutions d'ONTA et de HMX dans l'acétone ou dans des mélanges ACN-THF, n'a pas permis d'élaborer, par la mise en œuvre classique du procédé SFE, des matériaux dans lesquels ces deux molécules cocrystallisent. L'usage d'autres solvants (ou mélanges de solvants) pourrait être étudié. Néanmoins, la difficulté à trouver un solvant qui soit compatible avec le procédé SFE, qui dissout les deux précurseurs et qui permette la formation d'un cocrystal restreint considérablement le champ des possibilités. Enfin, le temps nécessaire à explorer l'usage d'autres solvants, sans garantie de succès, a conduit à explorer d'autres méthodes pour élaborer le cocrystal ONTA-HMX.

### 3) Introduction de particules fines d'aluminium dans la solution

L'usage de nanoparticules d'aluminium dispersées dans une solution d'ONTA et de HMX, comme amorces de nucléation a été étudié. L'objectif poursuivi était de provoquer la cristallisation des deux explosifs au même endroit (la surface des particules d'aluminium) et de manière concomitante, afin d'essayer d'induire leur cocrystallisation. De plus, la présence d'aluminium dans le matériau devrait également influencer sur ses performances, notamment au niveau de sa chaleur d'explosion et de sa vitesse de détonation. [13] Les clichés MEB ainsi que la distribution en taille de particules de l'aluminium utilisé sont présentés en Figure 10. L'aluminium utilisé [14] possède une teneur en aluminium de 71 % et une aire spécifique de 23,7 m<sup>2</sup>/g.

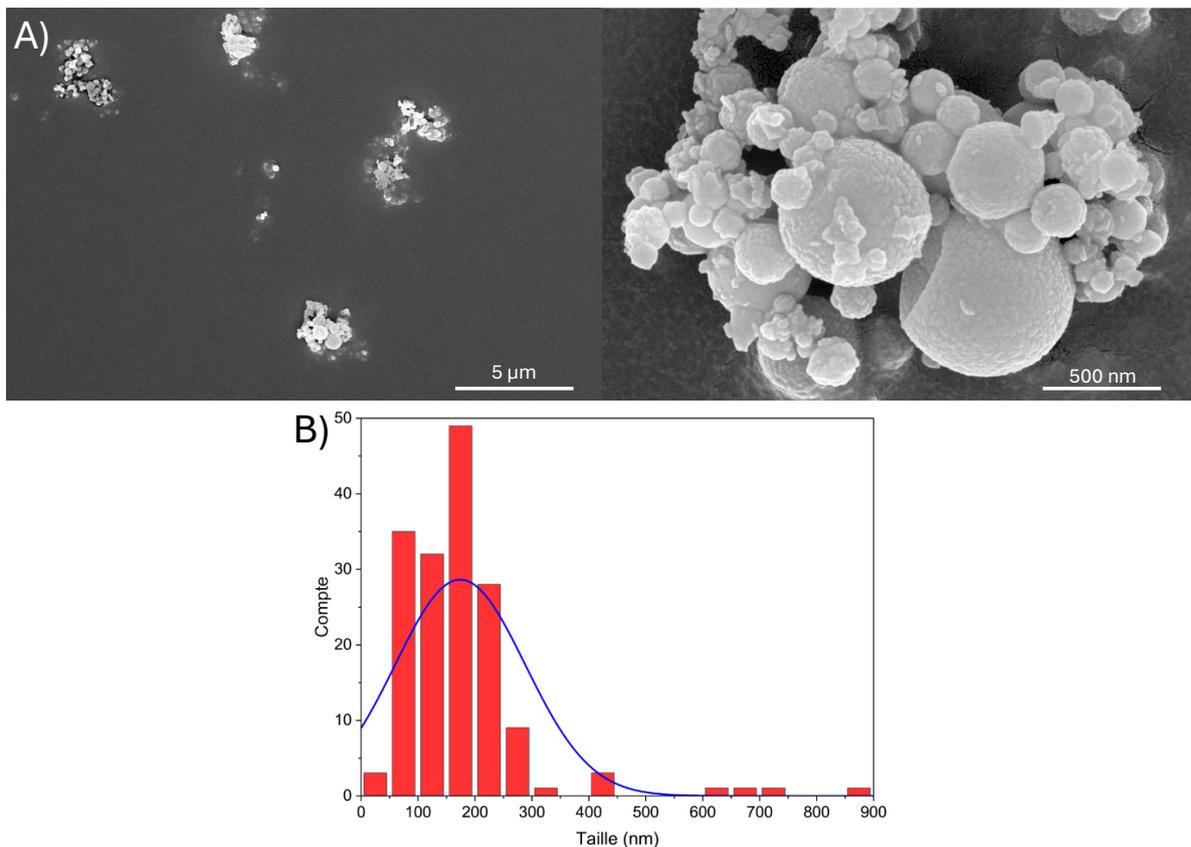


Figure 10 : Images MEB A) et distribution en taille de particules B) du nano-aluminium

Les explosifs ont été dissous dans un mélange ACN-THF 2:1, dont la teneur élevée en acétonitrile permet de bien disperser les particules d'aluminium. Un gramme de mélange ONTA:HMX 2:1 a été dissous dans 100 mL, puis 10 milligrammes d'aluminium ont été

ajoutés dans la solution, afin d'obtenir une concentration massique en aluminium de 1% dans le matériau final. L'usage d'une concentration d'aluminium trop importante risque de provoquer le colmatage de la buse d'atomisation. Le mélange est ensuite passé au bain à ultrason pour disperser les particules d'aluminium. La Figure 11 est une photographie du mélange, 24 heures après sa production, ce qui montre que la dispersion est stable dans le temps.

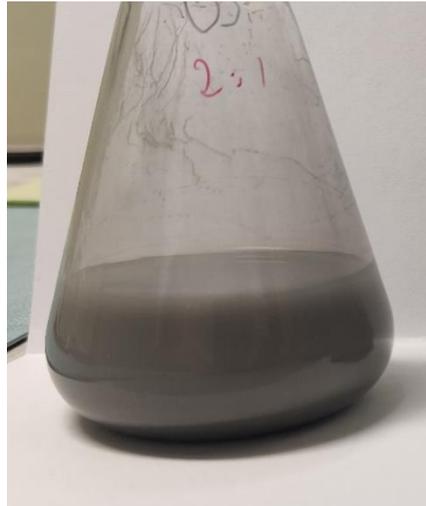


Figure 11 : Dispersion d'aluminium dans le solvant ACN-THF 2:1, après 24h.

L'échantillon obtenu est une poudre de couleur grisâtre, qui diffère des poudres blanches obtenues habituellement, en raison de la présence d'aluminium. La distribution de tailles de particules a été mesurée par microscopie électronique à balayage (Figure 12). La taille moyenne des particules de l'échantillon est de 320 nm et la dimension fractale estimée des agrégats est également de 2, confirmant que l'agrégation continue dans le filtre.

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

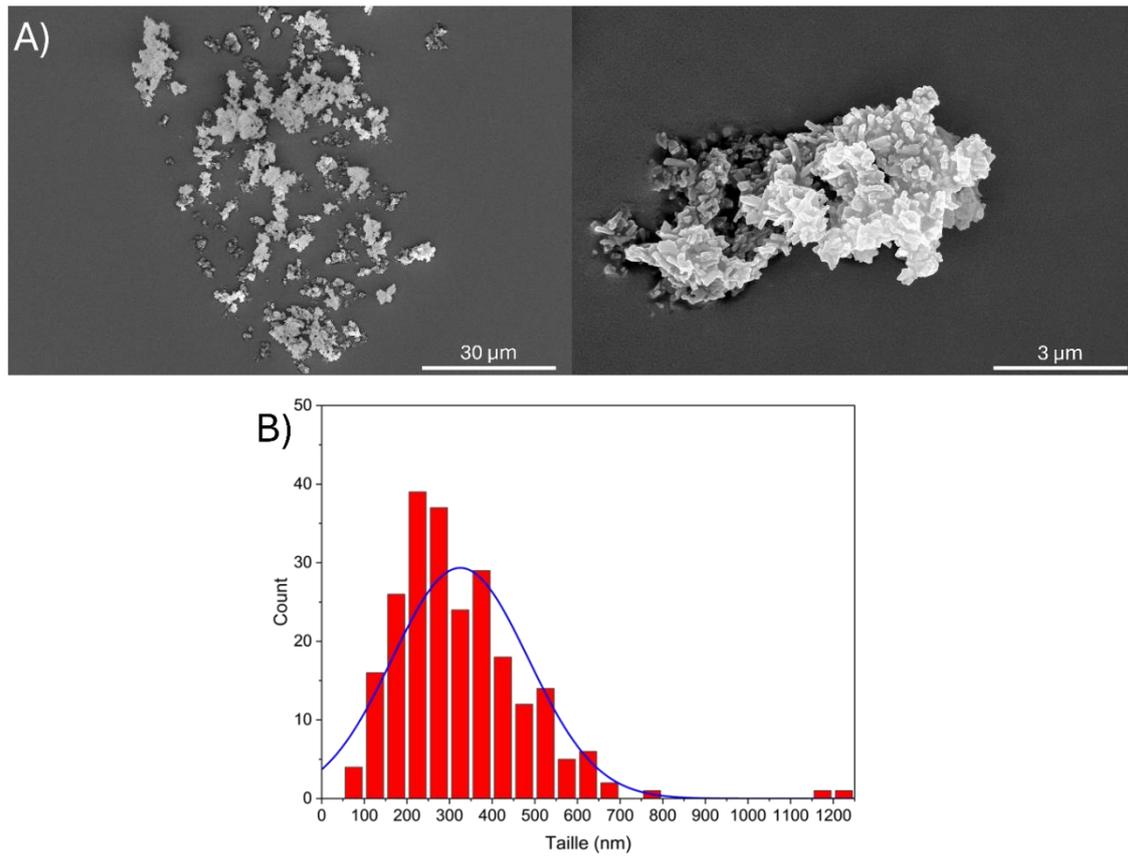


Figure 12 : Images MEB A) et distribution de tailles de particules de l'échantillon aluminisé B)

Enfin, le matériau obtenu a été analysé par DRX (Figure 13) afin de déterminer si les molécules d'ONTA et de HMX y sont associées sous la forme d'un cocrystal. Comme aucun nouveau pic n'est décelé et aucun décalage de pic n'est observé, on en conclut que les deux explosifs ont cristallisé de manière indépendante. De plus, aucun pic de diffraction de l'aluminium n'a été détecté, en raison de la faible teneur du métal dans le matériau (carte PDF-00-004-0787 de l'aluminium).

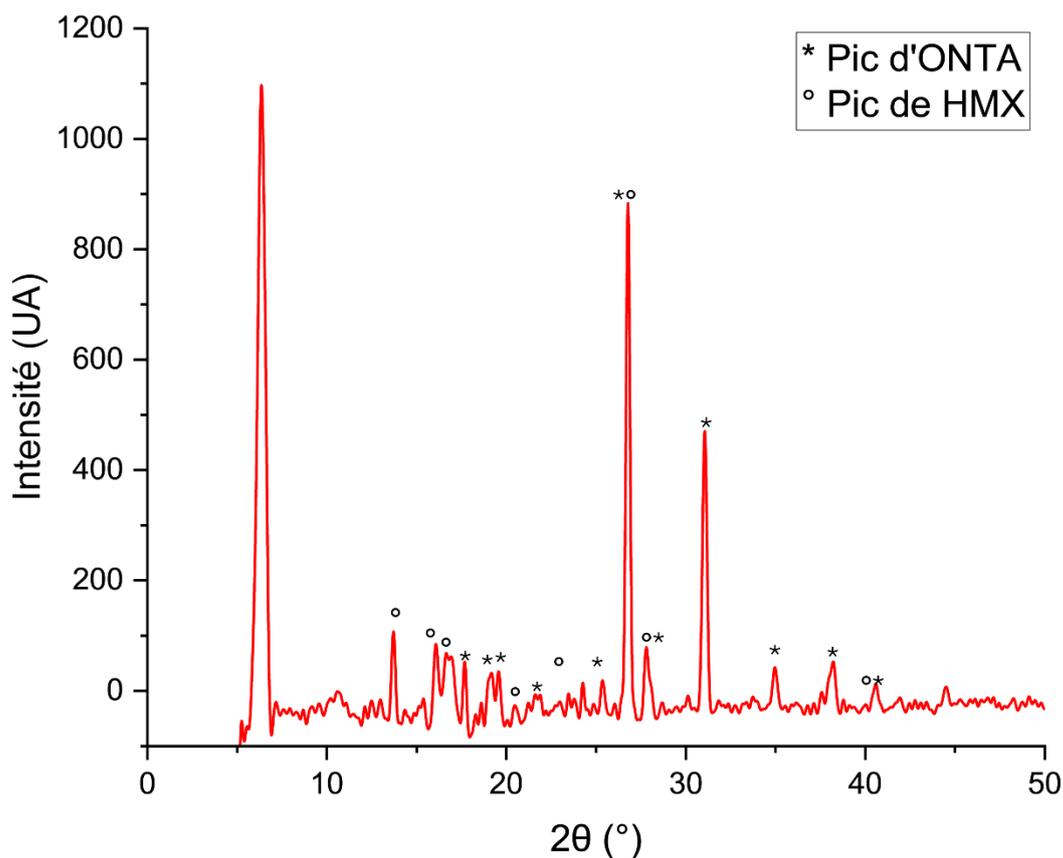


Figure 13 : Diffractogramme de l'échantillon aluminisé

L'usage de nanoparticules d'aluminium pour provoquer la nucléation hétérogène synchrone de l'ONTA et du HMX et la formation subséquente de cocristaux de ces explosifs s'est avéré infructueux. A la lumière de ces résultats, il semble que le cocrystal ONTA-HMX ne puisse pas être obtenu facilement par ce procédé. D'autres méthodes de cristallisation ont donc été explorées.

## II. Recristallisation par antisolvant

Dans la suite de ce chapitre, la méthode de recristallisation par antisolvant a été étudiée. Le principe est de dissoudre d'abord les deux molécules dans un solvant, puis d'ajouter progressivement un antisolvant qui a plus d'affinités avec le solvant que les molécules qui y sont dissoutes. Les molécules d'antisolvant interagissent avec les molécules de solvant, ce qui provoque la cristallisation du (des) soluté(s).

Cette méthode a pour avantages d'être facile à mettre en œuvre en laboratoire et de pouvoir être adaptée au procédé SFE, moyennant l'ajout d'un réservoir et l'installation du dispositif présenté en Figure 14. Ce dernier permet le mélange de deux liquides juste avant leur passage dans la buse. Jusqu'à trois réservoirs peuvent être branchés en amont de la buse. Avant d'atteindre cette dernière, les liquides descendent le long des cannelures hélicoïdales du cylindre (placé à l'intérieur de la partie cylindrique). Il est possible de changer le cylindre par un autre de longueur différente, afin de moduler le temps de mélange de la solution avec l'antisolvant.



Figure 14 : Dispositif permettant le mélange des liquides en amont de la buse du réacteur SFE

L'étude de la cristallisation de l'ONTA et du HMX, à partir de solutions de ces explosifs dans l'acétone, en utilisant d'abord le chloroforme, puis des alcanes linéaires comme antisolvants, est décrite dans la première et la deuxième sous-partie de ce sous-chapitre, respectivement.

### 1) Recristallisation en utilisant le chloroforme comme antisolvant

Li *et al.* ont utilisé cette méthode dans le cadre de leurs recherches sur le cocrystal ONTA-HMX. [8] Pour cela, les deux explosifs sont d'abord dissous dans de l'acétone ; du chloroforme est ensuite ajouté goutte à goutte, afin de faire recristalliser les deux explosifs sous la forme d'un cocrystal. Cependant, bien que le matériau obtenu par Li *et al.* ait des propriétés intermédiaires entre celles de l'ONTA et celles du HMX, les auteurs n'apportent aucune preuve de l'existence du cocrystal.

La méthode décrite par Li *et al.* a été reproduite au laboratoire, afin de vérifier si elle permet (ou non) d'élaborer des cocristaux ONTA-HMX.

#### *a) Préparation de l'échantillon*

La méthode de Li est simple à mettre en œuvre : un gramme de mélange équimolaire d'ONTA et de HMX est dissous dans 70 mL d'acétone. 50 mL de chloroforme sont ajoutés goutte à goutte, tout en maintenant le milieu sous agitation. Une fois le goutte-à-goutte terminé, une poudre blanche a recristallisé dans le ballon. La poudre est ensuite filtrée, séchée à l'étuve (75°C) et récupérée pour analyse.

#### *b) Caractérisation de l'échantillon*

Li *et al.* ont utilisé plusieurs techniques de caractérisation pour étudier le produit qu'ils ont élaboré. Parmi celles-ci, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui permet de déterminer les températures de décomposition des explosifs. Les mesures réalisées sur l'échantillon produit au laboratoire (Figure 15) sont en accord avec les résultats publiés

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

par Li *et al.* Les températures de décompositions concordent avec celles publiées par Li *et al.* [8] On remarque que l'échantillon produit et le HMX réagissent de manière très similaire.

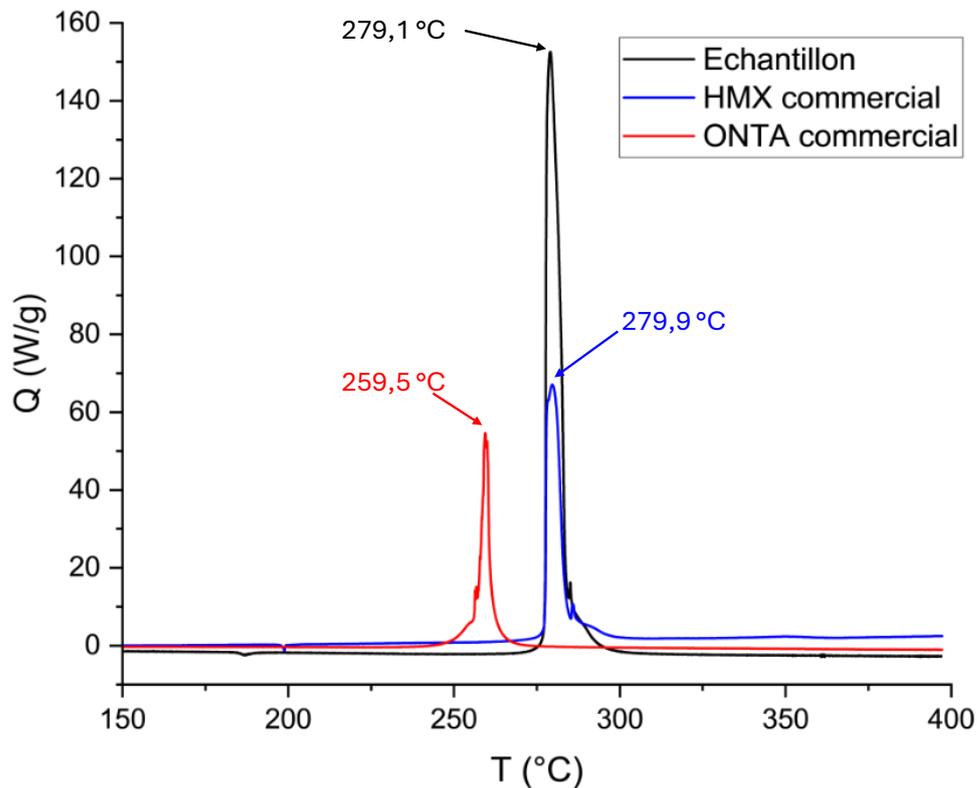


Figure 15 : Courbes d'analyse DSC de l'ONTA, du HMX, et de l'échantillon ONTA-HMX produit au laboratoire selon le protocole décrit par Li *et al.*

La microscopie électronique à balayage a également été utilisée pour étudier la morphologie des particules produites (Figure 16). Les cristaux sont grands ( $>10 \mu\text{m}$ ) et présentent un habitus cristallin très bien défini. Ces cristaux ressemblent aux cristaux produit par Li *et al.* [8], mais également à des cristaux de HMX tels qu'ils sont montrés dans différentes études. [15], [16]

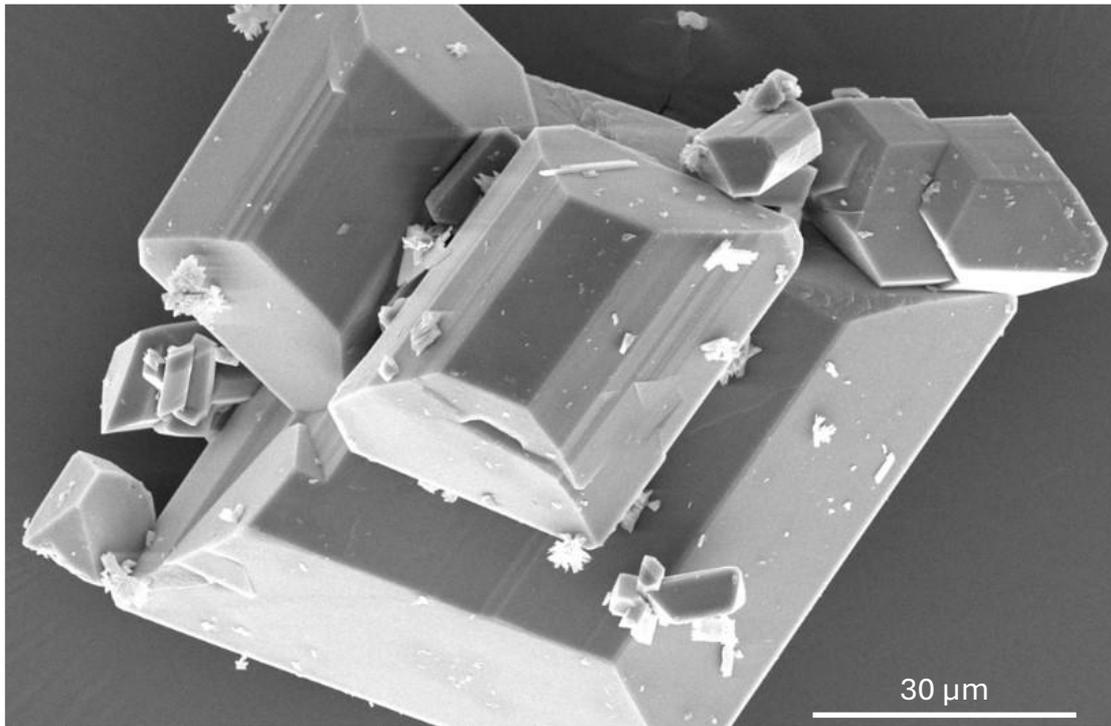


Figure 16 : Image MEB de l'échantillon produit au laboratoire

Afin de déterminer si le matériau obtenu est un cocrystal, un échantillon a été analysé par DRX. Le diffractogramme correspondant est présenté à la Figure 17, avec ceux de l'ONTA et du HMX utilisés comme précurseurs. On remarque que seuls les pics de diffraction du HMX apparaissent, et donc que les diffractogrammes de l'échantillon et du HMX sont identiques. Le diffractogramme obtenu correspond à celui de la carte PDF-00-042-1768 ( $\beta$ -HMX). Ainsi, il est clair désormais que le produit préparé par Li *et al.* n'est pas un cocrystal d'ONTA et de HMX, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par DSC.

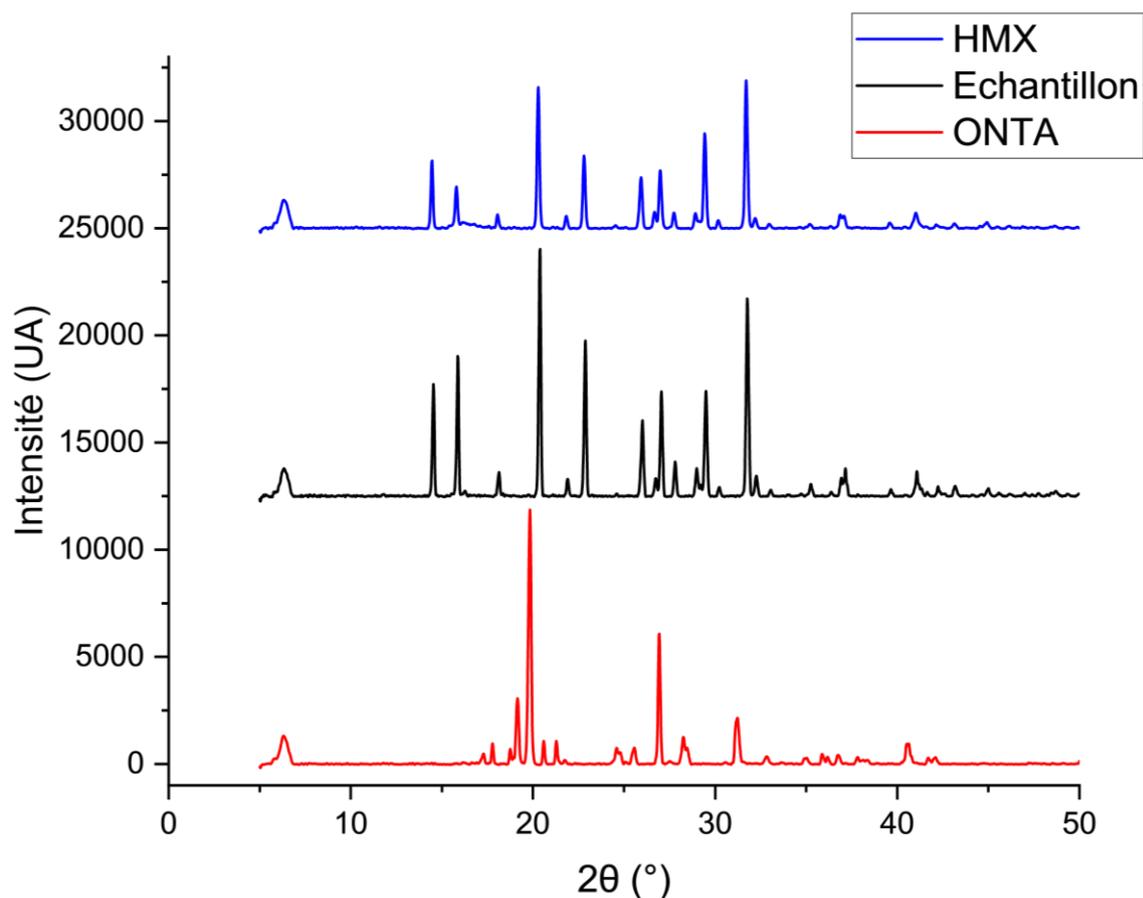


Figure 17 : Diffractogramme du HMX, de l'échantillon et de l'ONTA

L'absence des pics de diffraction de l'ONTA peut s'expliquer de deux façons : soit l'ONTA reste en solution lors de l'ajout de chloroforme, soit il se solidifie de manière amorphe dans le produit final. Pour répondre à cette question, des cartes Raman ont été dressées (Figure 18). Les signaux choisis sont ceux qui sont observés à  $950\text{ cm}^{-1}$  et  $1590\text{ cm}^{-1}$  pour le HMX et l'ONTA respectivement. La justification du choix de ces signaux est détaillée au Chapitre 4. Le HMX est représenté en rouge, l'ONTA en vert. On remarque que les cartes sont constituées presque uniquement de rouge, alors que le vert n'est présent qu'en quelques points. Ainsi, l'échantillon est constitué en quasi-totalité de HMX ; l'ONTA reste en solution et n'est présent que sous forme de traces dans le produit.

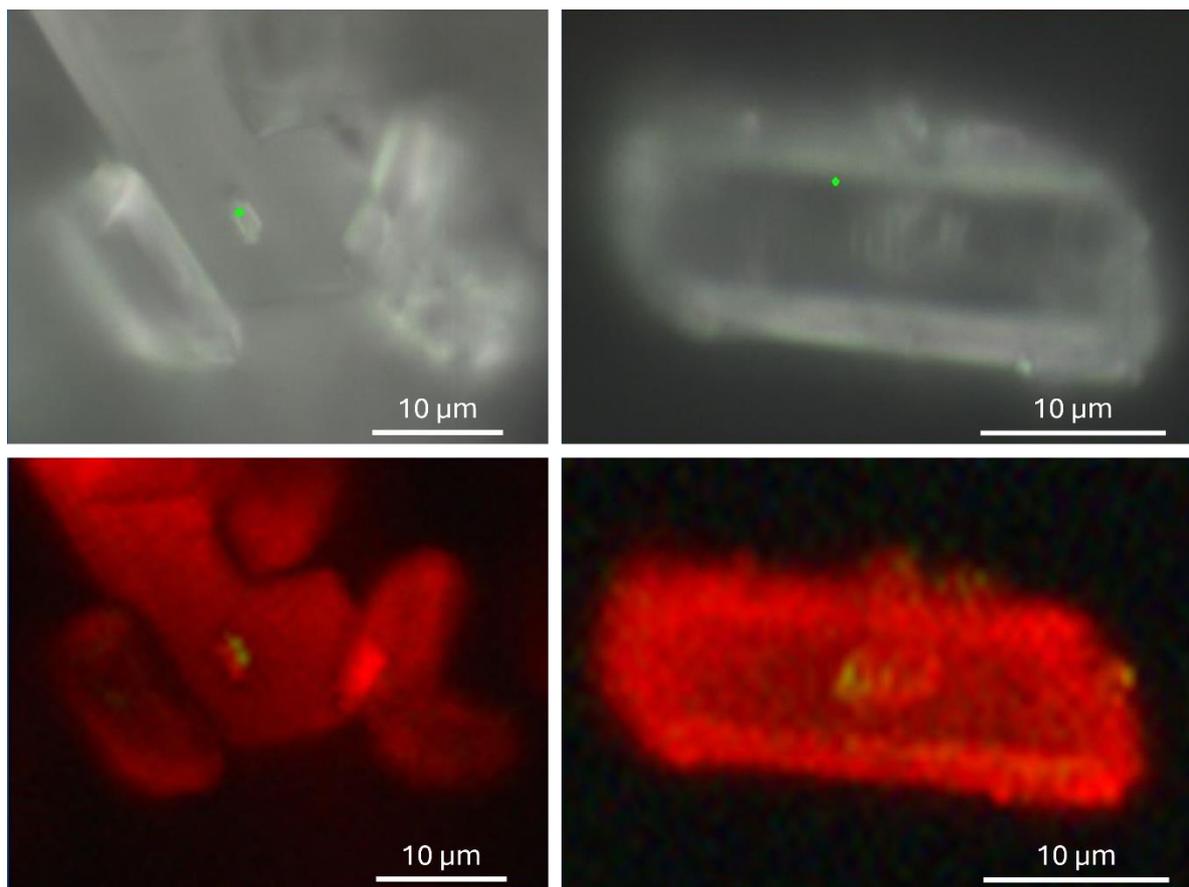


Figure 18 : Cartes Raman de l'échantillon

Il a donc été montré que la méthode de recristallisation par antisolvant telle qu'elle est rapportée par Li *et al.* ne permet pas d'obtenir le cocrystal ONTA-HMX. On peut supposer que les différences remarquées par Li dans le comportement de son produit par rapport au HMX qu'il utilise comme précurseur, notamment en ce qui concerne la sensibilité à l'impact, ont pour origine une différence de taille ou de morphologie des particules. Ces résultats montrent que, dans les conditions décrites par Li *et al.*, le chloroforme permet la recristallisation du HMX, mais pas celle de l'ONTA.

### 2) Recristallisation avec d'autres antisolvants

L'usage comme antisolvants d'alcane linéaires, le *n*-hexane et le *n*-heptane, a ensuite été étudié. Ces derniers ont été choisis pour plusieurs raisons : premièrement, ils sont miscibles avec l'acétone. Deuxièmement, ils ne dissolvent pas les deux précurseurs car ce sont des solvants apolaires. Troisièmement, ils ont des points d'ébullition qui sont compatibles avec leur utilisation en SFE (hexane : 68,7°C, heptane : 98,4°C [17]). Enfin, quatrièmement, ils sont facilement accessibles au laboratoire. Deux ensembles de conditions expérimentales ont également été testées.

#### a) *Première approche*

- Conditions expérimentales

La première série d'expériences a été réalisée selon les conditions expérimentales présentées dans le Tableau 6. Une fois la recristallisation terminée, la poudre est filtrée sur Büchner puis séchée une nuit à l'étuve (75°C) avant analyse pour enlever les dernières traces de solvants. Le filtrat est récolté, et les éventuelles espèces toujours en solution sont récupérées grâce à un évaporateur rotatif.

Tableau 6 : Conditions expérimentales de la première série d'expériences

Echantillon	Composition		Solvant	Antisolvant
	Molaire (ONTA:HMX)	Massique (ONTA:HMX, mg)		
RAH6-1	1:1	310:690	Acétone 50 mL	Hexane 50 mL
RAH7-1	1:1	310:690	Acétone 50 mL	Heptane 50 mL

- Caractérisation des échantillons RAH6-1 et RAH7-1

Tout d'abord, les poudres récupérées par filtration et par évaporation du filtrat ont été pesées, afin d'évaluer dans chaque cas, la masse d'explosif précipitée et celle restant en solution. Pour l'échantillon RAH6-1, 432 mg ont été récupérés par recristallisation et 410 mg ont été recouverts à partir du filtrat. Pour l'échantillon RAH7-1, ces masses sont de 450 mg et 446 mg, pour la recristallisation et le filtrat, respectivement. Ainsi, moins de la moitié de l'échantillon recristallise dans les conditions opératoires utilisées. Pour les échantillons RAH6-1 et RAH7-1, respectivement 158 et 104 mg ont été perdus lors des manipulations (filtration et évaporation).

Afin de déterminer la nature des espèces présentes dans chacun des échantillons, des analyses de spectroscopie infrarouge ont été réalisées, à la fois sur les échantillons et sur les résidus de filtration. Cette technique a été préférée ici à la spectroscopie Raman pour des raisons de disponibilité de la machine. Cependant, il a d'abord fallu établir les spectres des précurseurs pour pouvoir effectuer les comparaisons. Ces spectres sont présentés en Figure 19. Le spectre de l'ONTA présente bien une bande d'absorption intense à  $1691\text{ cm}^{-1}$ , représentative de la double liaison C=O, ainsi qu'une large bande à  $3294\text{ cm}^{-1}$ , représentative de la fonction imine C=N de l'ONTA. Les liaisons C-H<sub>2</sub> du HMX sont également visibles, avec une bande de faible intensité à  $3035\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres des échantillons et des résidus de filtrations sont présentés en Figure 20.



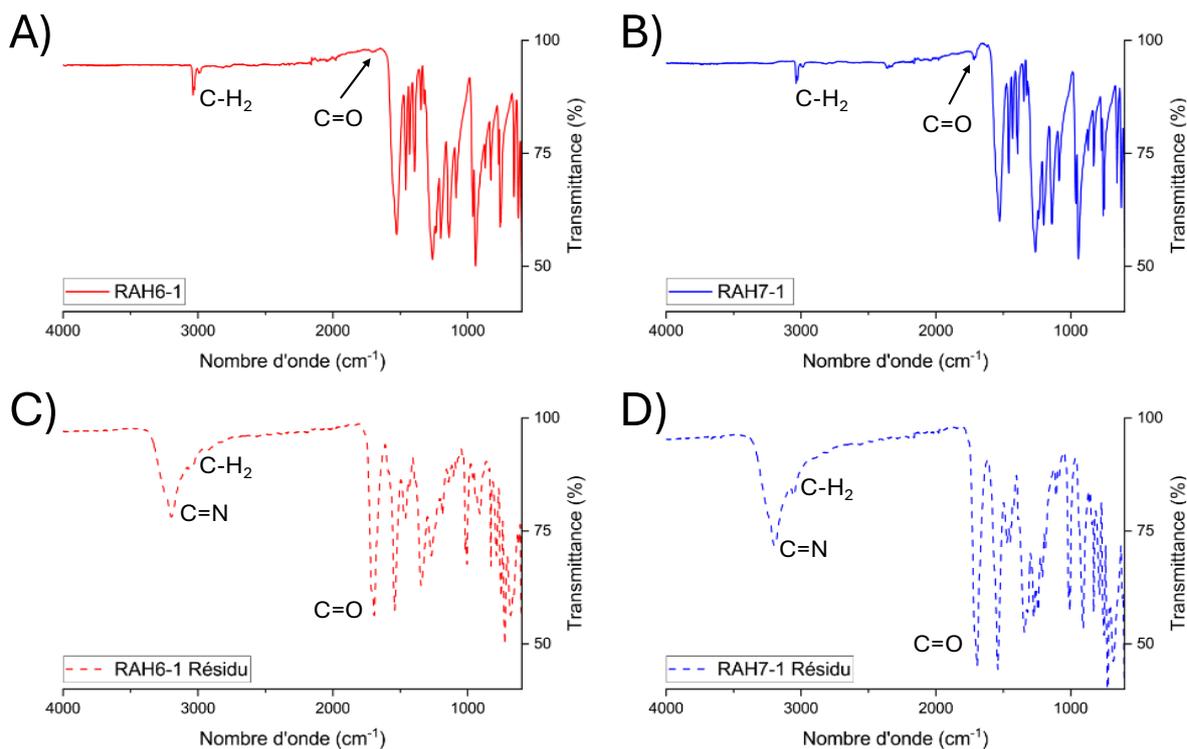


Figure 20 : Spectres infrarouges de l'échantillon RAH6-1 A) ; de l'échantillon RAH7-1 B) ; du résidu de filtration de RAH6-1 C) ; du résidu de filtration de RAH7-1 D)

On constate que le spectre infrarouge de la poudre recristallisée est similaire à celui du HMX. Toutefois, une petite bande représentative de la double liaison C=O de l'ONTA est observée. En revanche, dans la fraction solide récupérée en évaporant la solution, l'ONTA est bien présent, comme le montrent les bandes observées à  $1693\text{ cm}^{-1}$  (RAH6-1) et  $1691\text{ cm}^{-1}$  (RAH7-1), ainsi qu'une large bande centrée à  $3200\text{ cm}^{-1}$ . De plus, la masse récupérée dans chacun des résidus étant supérieure à la masse d'ONTA introduite dans le milieu (310 mg), le résidu de filtrat comporte également du HMX qui n'a pas recristallisé, même s'il est difficile de distinguer des pics représentatifs du HMX.

En revanche, sur les diffractogrammes de rayons X (Figure 21A), les pics présents sont tous des pics assignés au HMX (Figure 17). Aucun pic d'ONTA n'est discernable, ce qui prouve bien que l'ONTA n'est présent dans les échantillons recristallisés que sous forme de traces. Cependant, des pics des deux espèces sont discernables dans les deux diffractogrammes des résidus. Sur ces diffractogrammes, la carte PDF-00-54-1529 a été utilisée pour indexer les pics d'ONTA ; il a fallu utiliser deux cartes différentes pour indexer les pics du diffractogramme du résidu de RAH7-1, les cartes PDF-00-42-1768 (symboles noirs sur la Figure 21B) et PDF-00-44-1622 (symboles jaunes), correspondant au  $\beta$ - et au

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

$\delta$ -HMX. La présence de la phase  $\delta$  du HMX dans le résidu du RAH7-1, et son absence dans celui du RAH6-1, peuvent être expliquées par la différence des solvants qui s'évaporent. L'acétone a une température d'ébullition (56°C) bien plus proche de celle de l'hexane (69°C) que de celle de l'heptane (98°C). Ainsi, la différence de phase serait induite par deux phénomènes de recristallisation : une par évaporation du mélange solvant/antisolvant ( $\beta$ ), l'autre par désolubilisation de l'explosif dans le mélange par évaporation du solvant fortement antérieure à celle de l'antisolvant ( $\delta$ ).

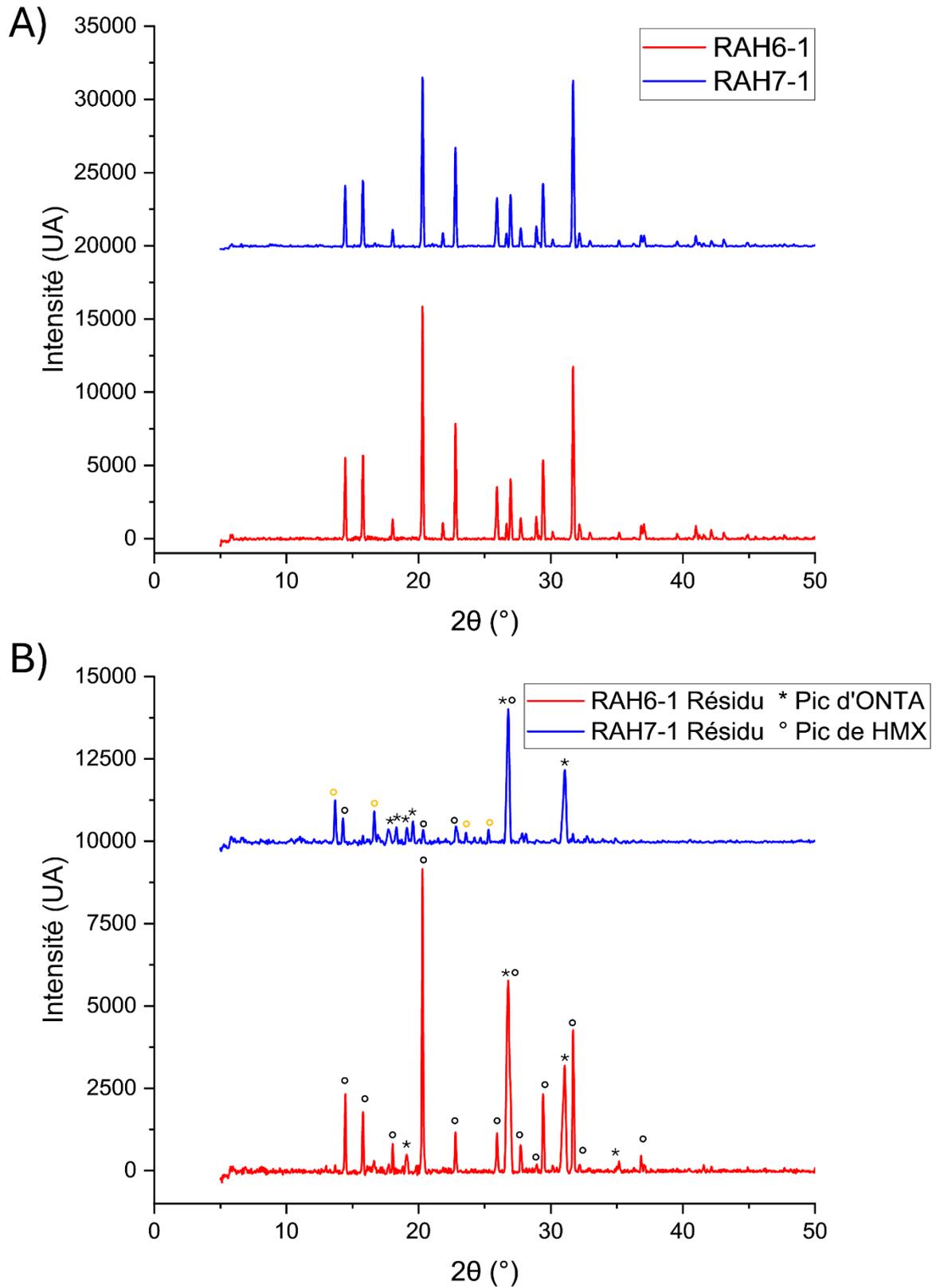


Figure 21 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons RAH6-1 et RAH7-1 A) ; diffractogrammes des résidus de filtration des échantillon RAH6-1 et RAH7-1 B)

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

Dans les conditions expérimentales mises en œuvre, l'ONTA reste donc majoritairement en solution, et ne recristallise pas avec le HMX. Aucun cocrystal n'est donc formé, que ce soit durant la recristallisation ou bien durant l'évaporation du résidu de filtration.

#### *b) Deuxième approche*

- Conditions expérimentales

La formation d'un cocrystal suppose que les espèces qui le constituent se solidifient simultanément. Il est donc nécessaire de définir des conditions expérimentales dans lesquelles l'ONTA et le HMX se solidifient en même temps, afin que leurs molécules puissent s'associer dans une combinaison cocrystalline. Pour cela, il faut faire diminuer la solubilité de l'ONTA dans la solution de départ. L'échantillon RAH6-2 a donc été préparé en diminuant le volume d'acétone de 50 mL à 30 mL. Ce changement a été inspiré par les techniques de cocrystallisation dites « slurry », où la quantité de solvant est gardée au minimum dans le but de créer une pâte [3], [18]. Le volume d'antisolvant a été porté à 70 mL d'hexane. La masse d'explosif, d'un gramme de mélange équimolaire ONTA-HMX, a également été conservée. Afin d'assurer la dissolution totale du HMX, le mélange a été porté à reflux avant d'y introduire l'antisolvant au goutte-à-goutte. Les conditions expérimentales sont compilées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Conditions expérimentales de la production de l'échantillon RAH6-2

Echantillon	Composition		Solvant	Antisolvant	Chauffage
	Molaire (ONTA:HMX)	Massique (ONTA:HMX, mg)			
RAH6-2	1:1	310:690	Acétone 30 mL	Hexane 70 mL	A reflux

- Caractérisation de l'échantillon RAH6-2

Comme précédemment, les poudres récupérées ont été en premier lieu pesées. La masse de produit recristallisé est plus importante (793 mg), ce qui montre que les conditions expérimentales mises en œuvre ont permis la recristallisation de plus de produit que lors des expériences précédentes. De l'ONTA est nécessairement présent dans l'échantillon recristallisé, puisque la masse de poudre obtenue est supérieure à la masse de HMX introduite (690 mg). De plus, seulement 51 mg ont été récupérés du résidu de filtration. Pour l'échantillon RAH6-2, 156 mg ont donc été perdus lors des manipulations (filtration et évaporation).

Les deux poudres obtenues ont été analysées par spectroscopie infrarouge (Figure 22). Les deux poudres présentent de nombreuses similarités, notamment aux alentours de  $1700\text{ cm}^{-1}$  où la bande représentative de la double liaison C=O est présente sur les deux spectres (à  $1700\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon, et à  $1696\text{ cm}^{-1}$  pour le résidu). Le signal représentatif des liaisons C-H<sub>2</sub> également visible à  $3037\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon et  $3054\text{ cm}^{-1}$  pour le résidu, même s'il est un peu masqué par la large bande de la fonction imine de l'ONTA. Le décalage de  $17\text{ cm}^{-1}$  entre les pics des liaisons C-H<sub>2</sub> du matériau et du résidu provient de la présence de la phase  $\delta$  du HMX dans le résidu [19].

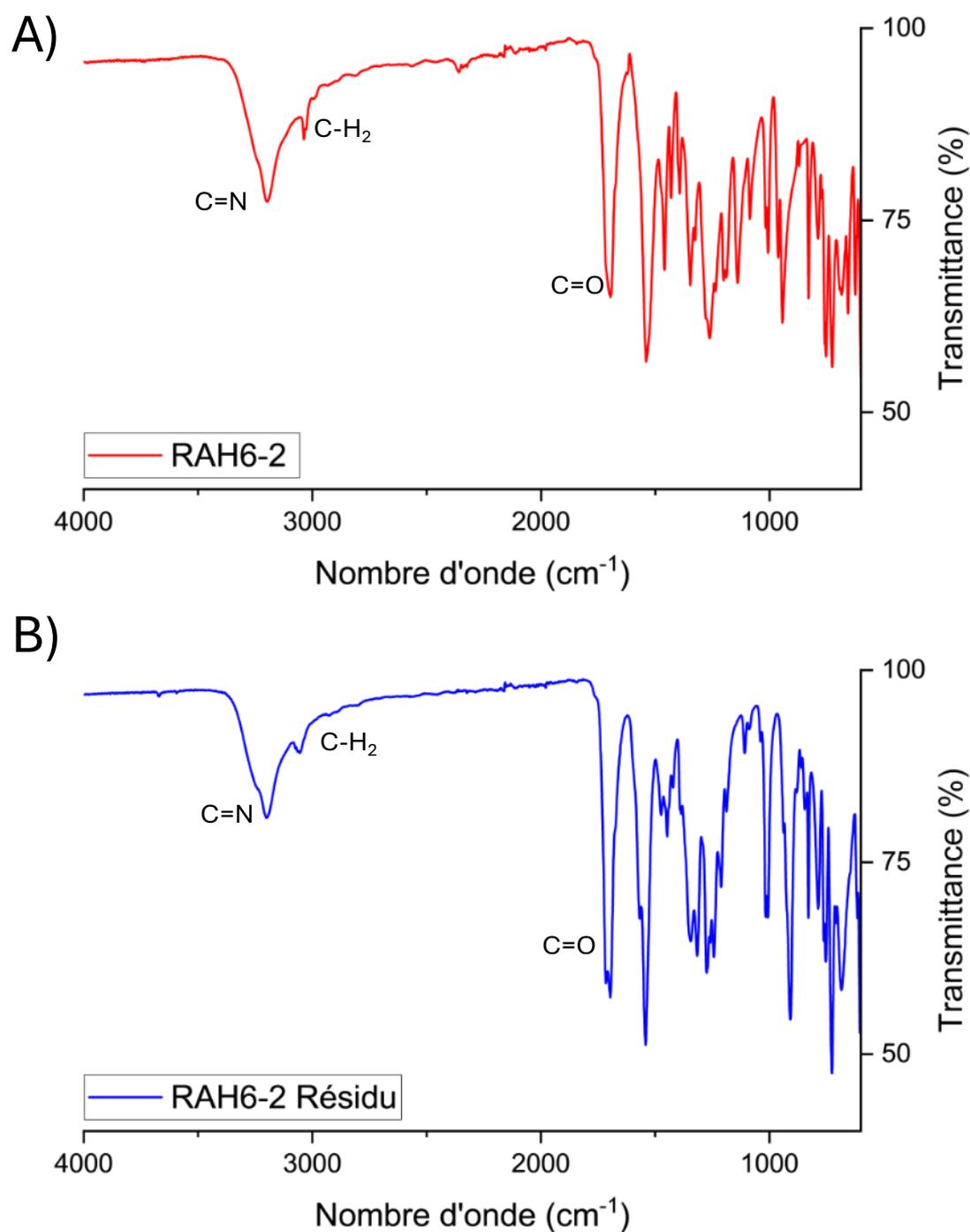


Figure 22 : Spectres infrarouges de l'échantillon RAH6-2 A) ; du résidu de filtration de l'échantillon RAH6-2 B)

Le matériau RAH6-2 et le résidu correspondant ont été caractérisés par diffraction des rayons X pour déterminer s'ils contenaient une phase cocrystalline d'ONTA et de HMX (Figure 23). Les cartes PDF utilisées pour identifier les phases cristallisées sont les mêmes que précédemment : la carte PDF-00-54-1529 pour l'ONTA et les cartes PDF-00-

42-1768 (symboles noirs sur la Figure 23) et PDF-00-44-1622 (symboles jaunes), correspondant au  $\beta$ - et au  $\delta$ -HMX.

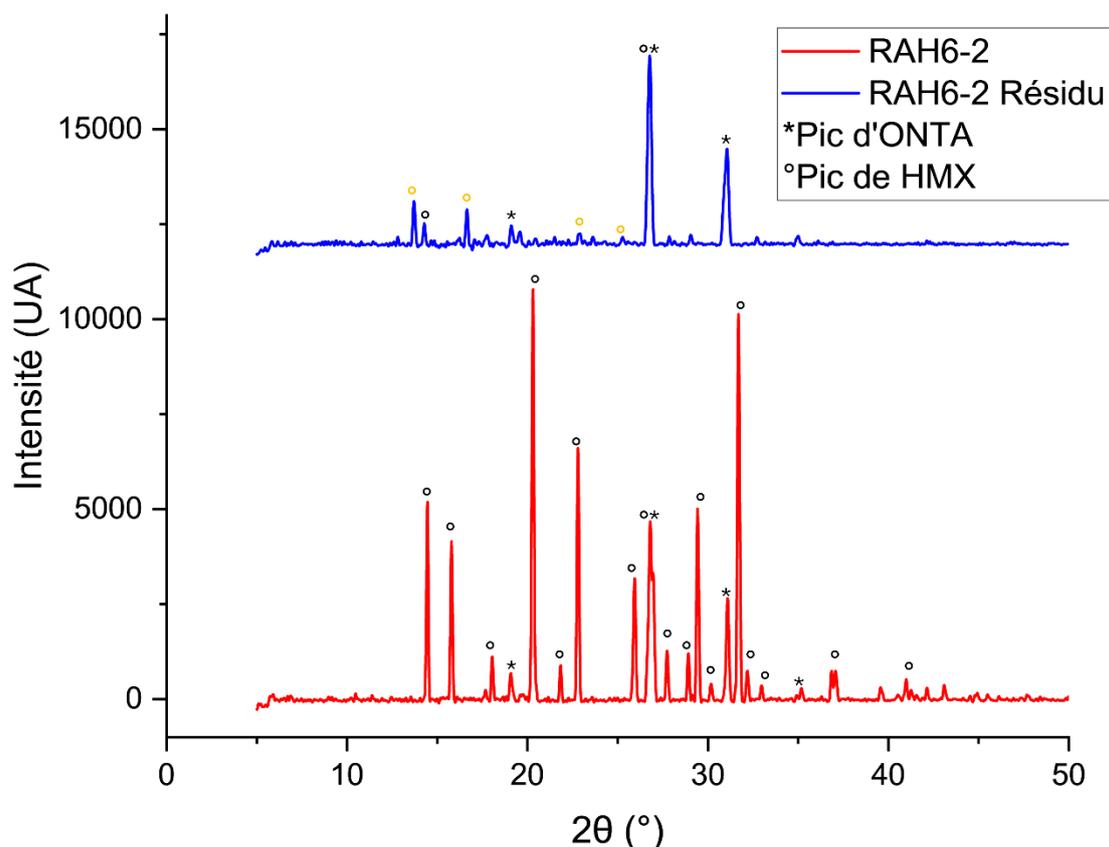


Figure 23 : Diffractogramme de l'échantillon RAH6-2 et du résidu de sa filtration

Les pics du  $\beta$ -HMX sont les plus intenses, mais les pics d'ONTA sont bien visibles, contrairement aux expériences précédentes : dans ces conditions expérimentales, l'ONTA précipite donc bien en même temps que le HMX sans pour autant former de structure cocrystalline avec lui. Comme pour l'échantillon RAH7-1, le HMX provenant du filtrat est constituée d'un mélange de phases  $\beta$  et  $\delta$ . La quantité plus faible d'acétone induit les mêmes phénomènes de recristallisation que pour le résidu de l'échantillon RAH7-1 : l'évaporation en premier lieu de l'acétone désolubilise le HMX qui cristalliserait sous la forme  $\delta$ .

### Conclusion

L'objectif des recherches décrites dans ce chapitre était d'arriver à produire un cocrystal ONTA-HMX. Dans un premier temps, le procédé SFE a été utilisé afin d'obtenir cette structure par recristallisation induite par évaporation flash. Après un essai non concluant réalisé avec un solvant unique (acétone) permettant de dissoudre les deux précurseurs, d'autres essais ont été menés avec des solutions préparées dans des mélanges de solvants (acétonitrile + tétrahydrofurane), puis en dispersant de l'aluminium sous forme de nanoparticules dans ces solutions pour forcer la nucléation. Ces tentatives d'élaboration du cocrystal ONTA-HMX se sont avérées infructueuses.

Une technique de recristallisation par antisolvant, décrite dans la littérature comme permettant la production du cocrystal ONTA-HMX, a ensuite été mise en œuvre. Dans l'optique d'adapter cette méthode au procédé SFE, celle-ci a d'abord été étudiée au laboratoire telle qu'elle avait été rapportée par Li *et al* [8]. Cette recherche a permis de démontrer que le protocole expérimental décrit par ces auteurs, ne permet pas de faire cocrystalliser l'ONTA et le HMX. En revanche, les recherches basées sur cette technique ont été poursuivies, en modifiant certains paramètres, comme la nature des antisolvants utilisés. Aucune des méthodes étudiées n'a permis d'obtenir la cocrystallisation des deux explosifs considérés.

La méthode de cocrystallisation induite par résonance acoustique, qui a été utilisée avec succès pour préparer des cocristaux de CL-20 avec le MDNT [3] et avec le HMX [3], [20], pourrait être également être utilisée pour essayer d'élaborer le cocrystal ONTA-HMX, mais n'a pas été explorée. Toutefois, au regard des résultats obtenus dans le cadre de ces recherches, il est probable que la cocrystallisation des molécules d'ONTA et de HMX ne soit pas possible expérimentalement, malgré les prédictions théoriques favorables [7].

La combinaison de l'ONTA et du HMX par cocrystallisation s'étant avérée infructueuse, l'association de ces explosifs sous forme de mélanges homogènes à très petite échelle a été explorée.

## Bibliographie

- [1] O. Bolton et A. J. Matzger, « Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal », *Angewandte Chem. Int. Ed.*, vol. 50, p. 8960-8963, 2011.
- [2] 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 », *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, p. 4311-4314, 2012.
- [3] S. R. Anderson, P. Dubé, M. Krawiec, J. S. Salan, D. J. A. Ende, et P. Samuels, « Promising CL-20-Based Energetic Material by Cocrystallization », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 41, n° 5, p. 783-788, oct. 2016, doi: 10.1002/prop.201600065.
- [4] H. Gao *et al.*, « A Novel Method to Prepare Nano-sized CL-20/NQ Co-crystal: Vacuum Freeze Drying », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 42, n° 8, p. 889-895, août 2017, doi: 10.1002/prop.201700006.
- [5] D. Guo, Q. An, W. A. Goddard, S. V. Zybin, et F. Huang, « Compressive Shear Reactive Molecular Dynamics Studies Indicating That Cocrystals of TNT/CL-20 Decrease Sensitivity », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 51, p. 30202-30208, déc. 2014, doi: 10.1021/jp5093527.
- [6] Z.-W. Yang *et al.*, « Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal », *Hanneng Cailiao Chinese J. Energ. Mater.*, vol. 20, p. 674-679, déc. 2012, doi: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.003.
- [7] H. Lin, S.-G. Zhu, L. Zhang, X.-H. Peng, P.-Y. Chen, et H.-Z. Li, « Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 113, p. 1591-1599, 2013, doi: 10.1002/qua.24369.
- [8] J. C. Li, Q. J. Jiao, Y. G. Gong, Y. Y. Wang, T. Liang, et J. Sun, « Explosive performance of HMX/NTO co-crystal », *IOP Conf Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 292, n° 012032, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/292/1/012032.
- [9] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumunzer, et M. R. Schaefer, « Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications », *Sci. Rep.*, vol. 6575, n° 4, 2014.
- [10] C. Martin, « New high energetic nanocomposite », présenté à Réunions d'axes, Institut de recherches Franco-allemand de Saint-Louis, 14 mars 2019.
- [11] R. Botet, « Les fractales en Physique », *Phys. Chim.*, avr. 2001, doi: 10.51257/a-v1-af4500.
- [12] P. Scherrer, « Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen », *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.*, vol. 1918, p. 98-100, 1918.
- [13] K. Gańczyk-Specjalska, A. Zygmunt, K. Cieślak, T. Gołofit, K. Gańczyk-Specjalska, et A. Kasztankiewicz, « Application and properties of aluminum in primary and secondary explosives », *J. Elem.*, n° 2/2017, 2017.
- [14] D. H. Prüssing, « Synthesis by spray flash evaporation of pure oxides, oxide mixtures and mixed oxides: photocatalytic and pyrotechnic applications », Université de Strasbourg, Saint-Louis, France.
- [15] Q. Zhu, C. Xiao, S. Li, et G. Luo, « Bioinspired Fabrication of Insensitive HMX Particles with Polydopamine Coating », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 41, n° 6, p. 1092-1097, déc. 2016, doi: 10.1002/prop.201600021.

### Chapitre 3 : Tentatives de cocrystallisation

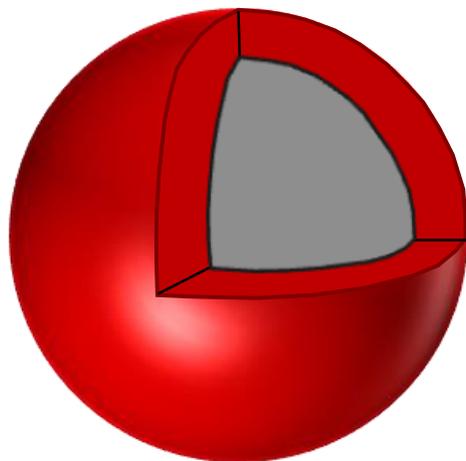
- [16] W. Guo, Y. Li, Z. Wen, J. Li, Z. Han, et B. Wang, « Improvement of Interfacial Properties Between Cis-1,4-polybutadiene Rubber and HMX Crystal », *ChemistrySelect*, vol. 5, n° 45, p. 14247-14250, déc. 2020, doi: 10.1002/slct.202004061.
- [17] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed, no. vol. 85. Taylor & Francis, 2004. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=WDl18hA006AC>
- [18] F. Rahman, A. N. Winantari, et D. Setyawan, « COMPARISON STUDY OF GRINDING AND SLURRY METHOD ON PHYSICOCHEMICAL », *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, vol. 10, n° 3, 2017.
- [19] C. P. Achuthan et C. I. Jose, « Studies on octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) polymorphism », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 15, p. 271-275, 1990.
- [20] S. R. Anderson, D. J. am Ende, J. S. Salan, et P. Samuels, « Preparation of an Energetic-Energetic Cocrystal using Resonant Acoustic Mixing », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 39, n° 5, p. 637-640, oct. 2014, doi: 10.1002/prop.201400092.



# Chapitre 4

---

## Formulation de structures cœur-coquille





### Introduction

Il a été montré dans le chapitre précédent que la cocrystallisation de l'ONTA et du HMX ne pouvait se faire avec les méthodes qui ont été mises en œuvre. La préparation de matériaux explosifs composites à base d'ONTA et de HMX sous forme de structures cœur-coquilles a donc été étudiée.

Dans cette approche, plus intuitive que la précédente, il était question de protéger un cœur de HMX par une coquille d'ONTA, afin que cette coquille agisse comme un coussin et protège le cœur des chocs, désensibilisant ainsi la structure par rapport au HMX pur. Des structures cœur-coquilles ont déjà été élaborées pour combiner des matériaux énergétiques, notamment le HMX : la structure HMX@TATB (triaminotrinitrobenzène) est grandement répandue dans la littérature [1], [2], [3], [4]. De plus, des études portant sur les structures HMX@ONTA ont déjà été publiées. Cependant, ces études ne se sont pas intéressées à l'étude des propriétés détoniques de ces matériaux [5], [6], [7]. Enfin, le procédé SFE a déjà été utilisé pour produire des structures similaires, formées de matériaux inertes ou énergétiques [8], [9], [10]. Ainsi, ce chapitre de thèse sera consacré à l'étude des structures cœur-coquille à base d'ONTA et de HMX fabriquées par SFE.

Dans un premier temps, on s'intéressera aux solvants qui seront utilisés pour réaliser ces expériences. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de la structure HMX@ONTA. La troisième partie sera quant à elle, dédiée à l'étude de la structure inverse, à savoir un cœur d'ONTA entouré par une coquille de HMX. Enfin, une dernière partie traitera de la production de la structure HMX@ONTA à partir d'une dispersion de HMX dans une solution d'ONTA.

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>143</b>
<b>Table des matières</b>	<b>144</b>
<b>Table des Tableaux</b>	<b>146</b>
<b>I. Choix des solvants</b>	<b>147</b>
<b>II. Structure HMX@ONTA</b>	<b>148</b>
<b>1) Formulation des échantillons</b>	<b>148</b>
<b>2) Caractérisation morphologique des structures HMX@ONTA</b>	<b>150</b>
a) Microscopie électronique à balayage (MEB)	150
b) Diffraction des rayons X (DRX)	155
c) Spectroscopie Raman	158
<b>3) Caractérisation thermique des structures HMX@ONTA</b>	<b>165</b>
a) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	165
b) Analyse thermogravimétrique (ATG)	170
<b>4) Etude des propriétés réactives des matériaux HMX@ONTA</b>	<b>173</b>
a) Mesure des seuils de sensibilités	173
b) Vitesses de détonation	174
c) Considérations sur le diamètre critique de détonation	179
<b>III. Structure ONTA@HMX</b>	<b>182</b>
<b>1) Formulation des échantillons</b>	<b>182</b>
<b>2) Caractérisation morphologique des structures ONTA@HMX</b>	<b>183</b>
a) Microscopie électronique à balayage (MEB)	183
b) Diffraction des rayons X (DRX)	184
c) Spectroscopie Raman	187
<b>IV. Formulation de structures HMX@ONTA à partir d'une dispersion</b>	<b>191</b>
<b>1) Formulation de la dispersion</b>	<b>191</b>
<b>2) Stabilité de la dispersion</b>	<b>191</b>
<b>3) Analyses de la structure HMX@ONTA élaborée en atomisant une dispersion</b>	<b>192</b>
a) Diffraction des rayons X (DRX)	193
b) Spectroscopie Raman (DRX)	194
<b>Conclusion</b>	<b>195</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>196</b>

## Table des Figures

Figure 1 Images MEB de l'ONTA A) et du HMX B) ; Distribution de tailles des particules d'ONTA C) et de HMX D)	151
Figure 2 : Images MEB A)et distribution de tailles de particules de l'échantillon HO1 B)	152
Figure 3 : Images MEB A)et distribution de tailles de particules de l'échantillon HO2 B)	153
Figure 4 : Images MEB A)et distribution de tailles de particules de l'échantillon HO4 B)	154
Figure 5 : Images MEB A)et distribution de tailles de particules de l'échantillon HO5 B)	155
Figure 6: A) Diffractogrammes de l'ONTA commercial et de l'ONTA produit par SFE à partir d'une solution dans le THF A) ; Diffractogrammes du HMX commercial et du HMX par SFE produit par SFE à partir d'une solution dans le THF B)	156
Figure 7 : Diagrammes de phase du HMX calculés par Myint et al [18])	157
Figure 8 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons HO et des précurseurs submicronisés par SFE	157
Figure 9: Spectres Raman de l'ONTA et du HMX A); Zoom sur le pic représentatif du HMX B) et de l'ONTA C)	159
Figure 10 : Spectres Raman du HMX commercial et du HMX submicronisé par le procédé SFE	160
Figure 11 : Cartes Raman de l'échantillon HO1.	161
Figure 12 : Cartes Raman de l'échantillon HO2	162
Figure 13 : Cartes Raman de l'échantillon HO4.	163
Figure 14 : Cartes Raman de l'échantillon HO5	164
Figure 15 : Analyses par DSC des poudres commerciales et submicronisées par SFE d'ONTA A) et de HMX B)	165
Figure 16: Analyses DSC des échantillons ONTA:HMX : HO1 A) ; HO2 B) ; HO4 C) et HO5 D).	167
Figure 17 : Courbes DSC des différents produits par SFE, centré sur les zones de décomposition	168
Figure 18 : Courbes DSC à différentes rampes de températures de HO2 A), HO5 B), et l'ONTA préparé par SFE C)	169
Figure 19 : Analyses ATG de : l'ONTA commercial et par SFE A) ; Analyses ATG du HMX commercial et par SFE B)	171
Figure 20 : Analyses ATG des différents échantillons HO : HO1 A), HO2 B), HO4 C) et HO5 D)	172
Figure 21 : Exemple de suivi de compression de l'échantillon HO5 à 70% de la DTM	175
Figure 22 : Images des vidéos de détonation des matériaux HO2 A) et HO5 B) comprimés à 70% de leur DTM	176
Figure 23 : Mesure de vitesse de détonation de l'échantillon HO2 à 30% de sa DTM par régression linéaire sur les points obtenus par analyse des vidéos enregistrées	177
Figure 24 : Comparaison des vitesses expérimentales avec les vitesses calculées par le code SIAME	179

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Figure 25: Images MEB des échantillons OH1 A) et OH2 B) et distribution de taille des particules du matériau OH1 C) et OH2 D) _____	184
Figure 26 : A) Diffractogrammes de l'ONTA commercial et de l'ONTA par SFE sprayé à partir de l'ACN ; B) Diffractogrammes du HMX commercial et du HMX par SFE sprayé à partir de l' ACN	185
Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons OH1 et OH2 et de leur précurseurs submicronisés par SFE _____	186
Figure 28 : Cartes Raman de l'échantillon OH1 _____	188
Figure 29 : Cartes Raman de l'échantillon OH24 _____	189
Figure 30 : Schéma des deux chemins de recristallisation par SFE _____	190
Figure 31 : Analyse au Turbiscan de la stabilité de la dispersion de HMX dans le THF _____	192
Figure 32 : Diffractogrammes du matériau HMX@ONTA produit à partir d'une dispersion, du HMX commercial et de l'ONTA élaboré à partir d'une solution dans le THF _____	193
Figure 33 : Cartes Raman du matériau HMX@ONTA élaboré à partir d'une dispersion _____	194

## Table des Tableaux

Tableau 1: Solubilités de l'ONTA et de HMX dans les différents solvants et leurs points d'ébullition _____	147
Tableau 2 : Compositions et conditions de production des différents échantillons HMX@ONTA _____	149
Tableau 3 : Tailles des cristallites des échantillons ONTA:HMX, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés. _____	158
Tableau 4 : Températures de décomposition des différents explosifs. _____	166
Tableau 5 : Seuils de sensibilités des différents échantillons et précurseurs _____	173
Tableau 6 : vitesses de détonation mesurées et lois de vitesses des échantillons HO2 et HO5 _____	177
Tableau 7 : Surfaces spécifiques, diamètres critique à la DTM et diamètres critiques minimaux des matériaux HO2 et HO5 _____	181
Tableau 8 : Compositions et conditions de production des différents échantillons ONTA@HMX _____	182
Tableau 9 : Tailles des cristallites des matériaux CC2 et CC4, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés _____	186

## I. Choix des solvants

Le solvant mis en œuvre dans le procédé SFE pour élaborer un matériau a une influence déterminante sur la morphologie de celui-ci. Pour obtenir des particules ayant une structure cœur-coquille, il faut que la molécule qui constitue le cœur soit moins soluble que celle qui forme la coquille. Cette différence de solubilité doit permettre d'induire d'abord la cristallisation du composé le moins soluble (cœur), puis celle des molécules de la coquille, autour des particules de cœur formées dans la première étape. Le solvant doit en outre posséder une température d'ébullition relativement basse pour pouvoir être utilisé en SFE.

Les solvants qui ont été utilisés sont l'acétone, le tétrahydrofurane (THF) et l'acétonitrile (ACN). Les températures d'ébullition de ces solvants et les solubilités de l'ONTA et du HMX dans ces derniers sont présentées dans le tableau 1. Les valeurs de solubilité dans l'acétone et l'ACN qui ont été trouvées dans la littérature ont été déterminées à 25°C [11], [12], [13]; les valeurs concernant le THF ont été déterminées expérimentalement en ajoutant de la matière jusqu'à saturation de 25 mL de solvant, à température ambiante (20°C). Pour l'ONTA, l'expérience a été arrêtée avant d'atteindre la saturation du solvant, alors qu'un gramme d'ONTA avait été introduit dans 25 mL de THF, ce qui est suffisant pour montrer que l'ONTA est plus soluble que le HMX dans le THF.

Tableau 1: Solubilités de l'ONTA et de HMX dans les différents solvants et leurs points d'ébullition.

Solvant	Point d'ébullition (°C, pression atmosphérique)	Solubilité de l'ONTA		Solubilité du HMX	
		g/L	mol/L	g/L	mol/L
Acétone	56	16,8 g/L [11]	0,13 mol/L	22 g/L [12]	0,07 mol/L
Acétonitrile	82	2,63 g/L [13]	0,02 mol/L	15 g/L [12]	0,05 mol/L
Tétrahydrofurane	66	> 40 g/L*	> 0,30 mol/L	3,1 g/L*	0,01 mol/L

\* : valeur expérimentale

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Comme la solubilité molaire du HMX est inférieure à celle de l'ONTA dans l'acétone et dans le THF, ces solvants peuvent théoriquement être utilisés pour élaborer des particules de type HMX@ONTA ; à l'inverse, l'acétonitrile pourrait produire des structures ONTA@HMX car le HMX est plus soluble que l'ONTA dans ce solvant. Cependant, il a été montré dans le chapitre précédent que les sprays de solutions ONTA-HMX dans l'acétone ne produisaient pas de telles structures. On choisira donc le THF pour produire la structure HMX@ONTA, et l'acétonitrile pour la structure ONTA@HMX.

### II. Structure HMX@ONTA

Les recherches ont d'abord porté sur l'élaboration de la structure HMX@ONTA, dans laquelle l'explosif le moins sensible (ONTA, coquille) est disposé autour de l'explosif le plus sensible (HMX, cœur) afin d'obtenir un matériau composite moins sensible. Cette sous-partie traite de l'élaboration et de la caractérisation des propriétés de matériaux HMX@ONTA ayant différentes compositions.

#### 1) Formulation des échantillons

Les solutions d'explosifs ont été préparées en dissolvant une masse totale d'explosif de 1 g dans 500 mL de THF. Les conditions d'élaboration des matériaux HMX@ONTA étudiés sont décrites dans Tableau 2.

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Tableau 2 : Compositions et conditions de production des différents échantillons HMX@ONTA

Echantillon	Solvant	Ratio molaire ONTA:HMX	Ratio massique ONTA:HMX	Température de buse (°C)	Pression (bar)
HO1	THF	1:1	31:69	110	35
HO2	THF	1:1	31:69	160	45
HO3	THF	2:1	47:53	160	45
HO4	THF	2:1	47:53	160	45
HO5	THF	1,5:1	40:60	160	45

Pour la préparation de l'échantillon HO1, la température de la buse et la pression d'azote appliquée pour nébuliser la solution ont été fixées à des valeurs basses par rapport aux gammes habituellement utilisées en SFE ( $80^{\circ}\text{C} < T < 180^{\circ}\text{C}$  ;  $20 \text{ bar} < P < 60 \text{ bar}$ ), afin de pouvoir faire varier ces paramètres et optimiser la préparation des échantillons HMX@ONTA. Pour les expériences suivantes, la température de buse et la pression d'atomisation ont été augmentées à  $160^{\circ}\text{C}$  et 45 bar, afin d'obtenir des particules de plus petites tailles. Afin de déterminer l'influence de la composition des matériaux HMX@ONTA sur leurs propriétés, plusieurs ratios molaires ONTA:HMX ont été étudiés. Chaque matériau a été produit trois fois afin de garantir la reproductibilité des résultats.

L'échantillon HO3 n'a pas pu être caractérisé, en raison d'un problème technique durant la production. Dans cette expérience, le chauffage insuffisant des filtres de l'appareil de SFE a provoqué la condensation de l'échantillon. L'échantillon HO4 a donc été élaboré en reproduisant les conditions expérimentales de HO3.

### 2) Caractérisation morphologique des structures HMX@ONTA

Plusieurs techniques ont été employées pour étudier la morphologie des matériaux HMX@ONTA produits : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X (DRX).

#### *a) Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Comme expliqué au chapitre précédent, les poudres commerciales d'ONTA et de HMX utilisées comme précurseurs ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (et sont présentées une nouvelle fois en Figure 1). L'ONTA (Figure 1A) est composé de particules angulaires amassées, avec des surfaces localement lisses, des formes aléatoires et une distribution de taille majoritairement inférieure à 450  $\mu\text{m}$ , conformément à sa classe (classe 1)(Figure 1C). Le HMX est, quant à lui, composé de particules moins agrégées, de forme oblongue et plus arrondie, ayant une surface moins uniformément lisse que les particules d'ONTA. Sa granulométrie est plus fine, inférieure à 45  $\mu\text{m}$ , conformément aux caractéristiques de la Classe E utilisée (Figure 1B).

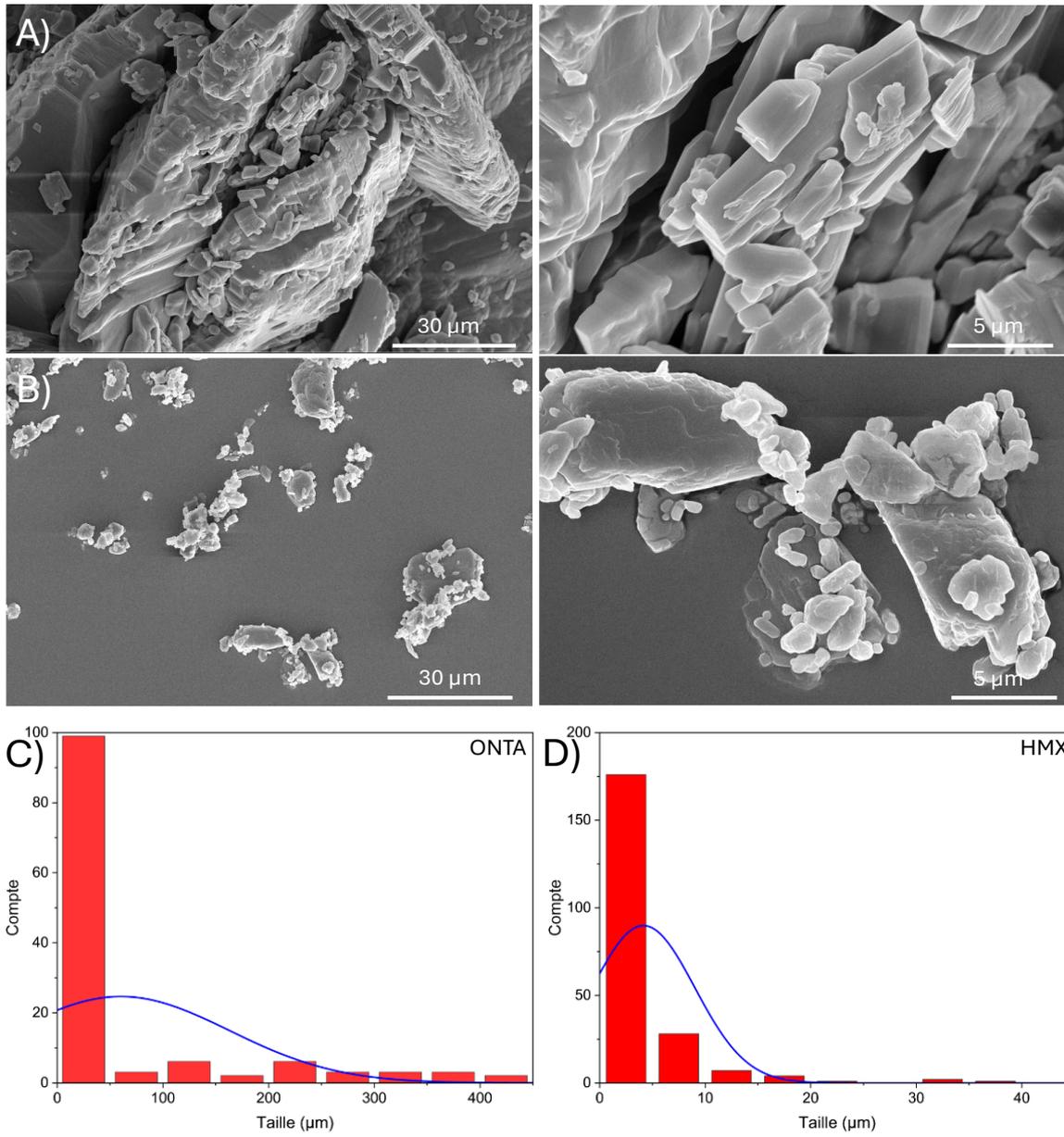


Figure 1 : Images MEB de l'ONTA A) et du HMX B) ; Distribution de tailles des particules d'ONTA C) et de HMX D)

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Les images du premier échantillon, HO1, ainsi que sa distribution en taille de particules, sont présentées dans la Figure 2. Morphologiquement, la surface semble être couverte de petites particules d'ONTA. Au vu de la forme des amas, notamment en haut à droite de l'image de droite, on peut supposer que ces particules d'ONTA sont agglomérées sur des particules ou des agglomérats ovoïdaux de particules d'octogène (Figure 2A). Les tailles des particules observées en surface sont, quant à elles, submicrométriques, avec une moyenne de 370 nm de longueur (Figure 2B). Cette taille moyenne est similaire à celle des particules d'autres matériaux produits par SFE décrits antérieurement [10], mais d'autres études ont fait état de matériaux submicronisés par SFE avec des tailles inférieures [14], [15]. Des tailles de particules plus petites pourraient sûrement être obtenue avec une température de buse plus élevée qui accélérerait le processus d'évaporation en formant des gouttelettes plus petites [16] et limiterait la croissance des particules.

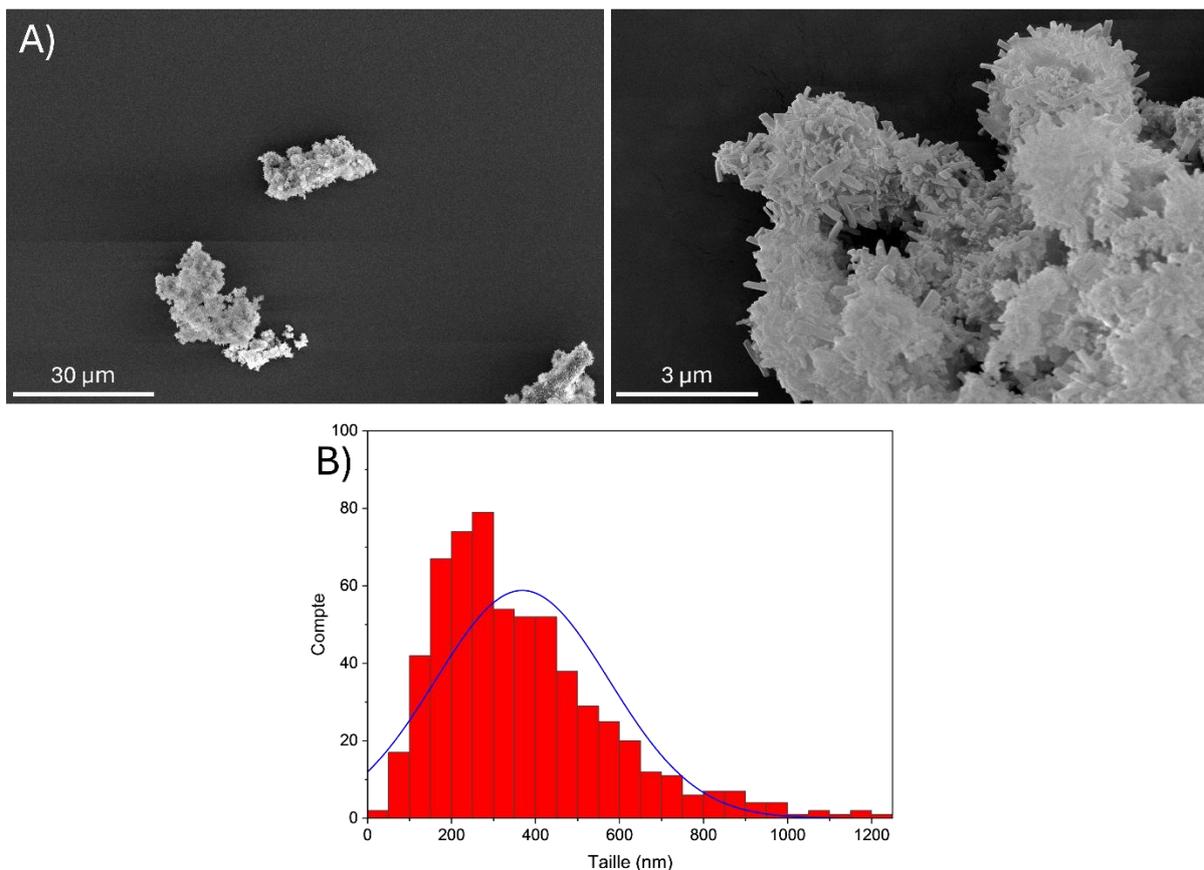


Figure 2 : Images MEB A) et distribution en taille de particules de l'échantillon HO1 B)

Les images MEB de l'échantillon suivant, HO2, sont présentées en Figure 3, accompagnées de la distribution en tailles des particules. Comme prévu [16], avec une buse chauffée à plus haute température, on obtient des particules de tailles plus faible (210 nm de longueur en moyenne, Figure 3B). Du point de vue de sa morphologie, le matériau présente des similitudes avec l'échantillon HO1, avec les particules longilignes d'ONTA en surface. En revanche, il semble cette fois que des particules de HMX, qui ne sont recouvertes que partiellement d'ONTA, soient visibles. Ces zones sont entourées en jaune sur les images (Figure 3A).

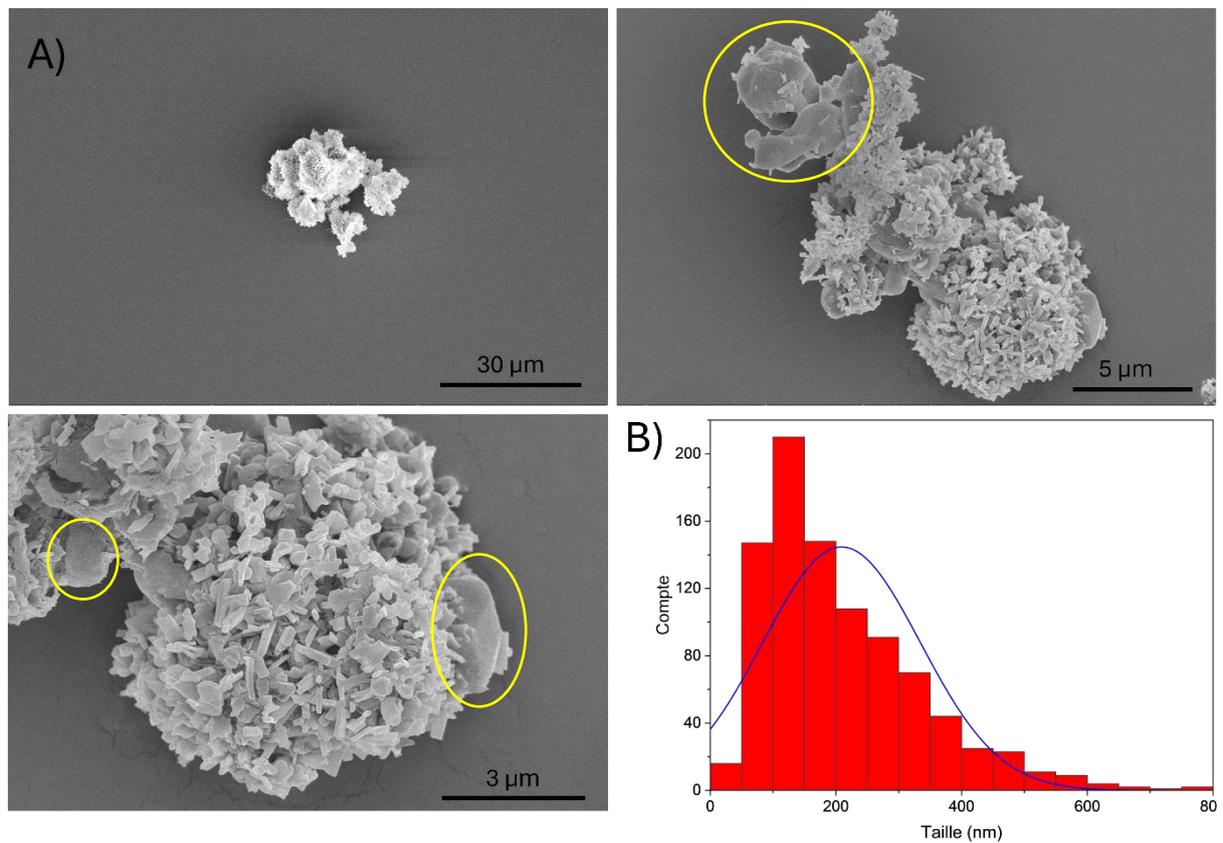


Figure 3 : Images MEB A) et distribution en taille de particules de l'échantillon HO2. B)

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Les deux derniers échantillons, HO4 et HO5, présentent des similitudes avec les deux premiers échantillons, et sont représentés respectivement en Figures 4 et 5. Dans les deux cas, les petites particules d'ONTA sont de nouveau présentes en surface, agglomérées en amas qui semblent adopter la forme ovoïdale des particules de HMX. Les deux échantillons présentent des tailles comparables à celles de l'échantillon HO2, élaboré dans les mêmes conditions de températures et de pressions. La taille moyenne des particules de l'échantillon HO4 est de 230 nm (Figure 4B) et celle de l'échantillon HO5 est de 250 nm (Figure 5B). Il est cependant impossible d'utiliser le MEB pour déterminer les ratios molaires des échantillons.

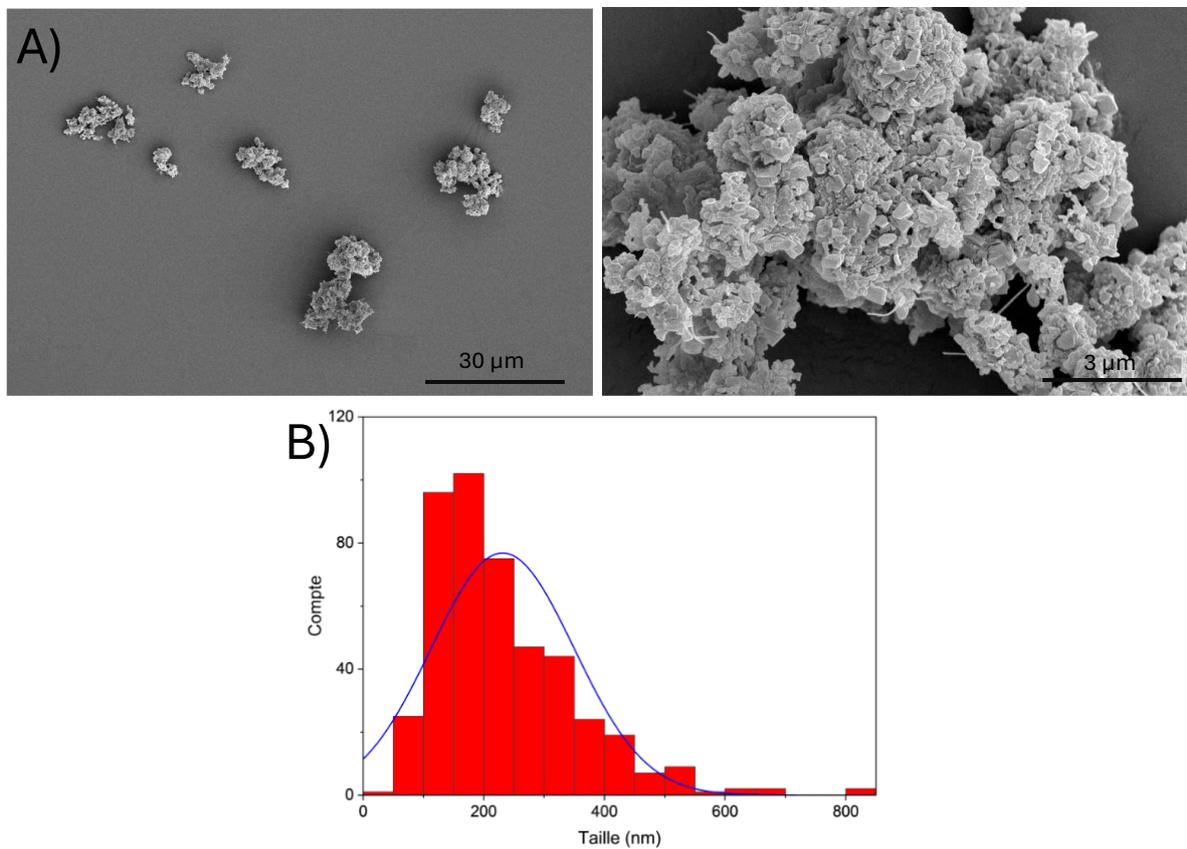


Figure 4 : Images MEB A) et distribution en taille de particules de l'échantillon HO4.B)

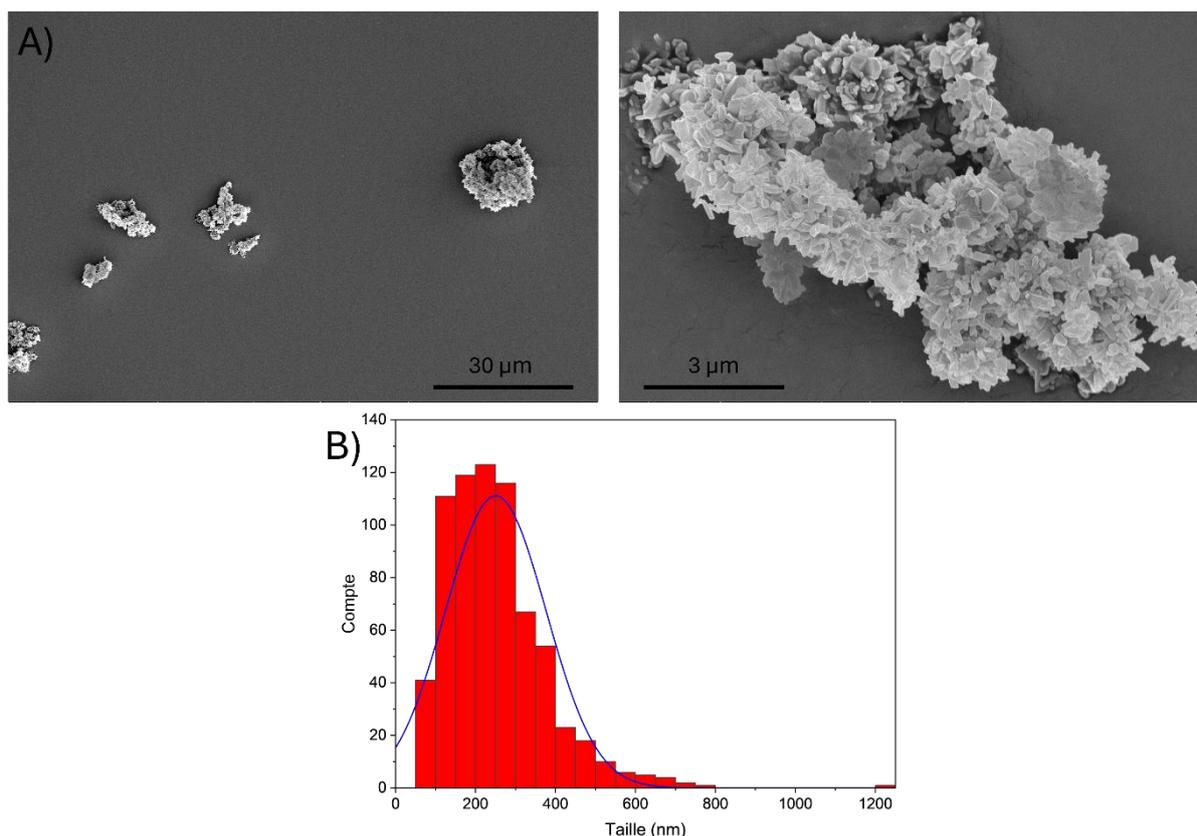


Figure 5 : Images MEB A) et distribution en taille de particules de l'échantillon HO5 B)

#### b) Diffraction des rayons X (DRX)

Afin de s'assurer de la nature des produits, et de vérifier que le mélange comportait bien à la fois du HMX et de l'ONTA, les échantillons ont été analysés par DRX. Toutes les analyses ont été réalisées en suivant le même protocole expérimental : une source de rayons X de longueur d'onde de 1,5406 Å, une plage d'analyse allant de  $2\theta = 10^\circ$  à  $2\theta = 90^\circ$  avec un pas de  $0,0193^\circ$ .

Les poudres d'ONTA et de HMX commerciales et les poudres submicronisées élaborées par le procédé SFE à partir de ces matériaux précurseurs ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Figure 6). On remarque deux caractéristiques principales sur les diffractogrammes : premièrement, après passage au SFE, les pics d'ONTA restent en accord avec la carte de diffraction PDF 00-054-1529 correspondant à l'ONTA (Figure 6A), seules les intensités des pics sont changées, rendant certains pics indiscernables. L'ONTA existe sous deux phases cristallines,  $\alpha$  et  $\beta$ , mais la phase  $\beta$  est instable et perd son caractère cristallin au fil du temps (en moins de six mois d'après Lee *et al.*). La phase

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

obtenue alors ne présente aucun signal de diffraction, et est donc devenue amorphe [17]. Pour s'assurer qu'aucune phase  $\beta$  n'est présente dans l'échantillon lors de sa production, sans avoir accès à la carte PDF du  $\beta$ -ONTA une deuxième analyse a été faite un an après sa production pour déceler d'éventuelles différences due à l'amorphisation de la phase  $\beta$  avec le temps. Aucune différence dans les pics des deux analyses ne peut être décelée, ce qui montre bien que la phase  $\beta$  n'était pas présente dans l'échantillon.

Deuxièmement, le HMX présente un diffractogramme totalement différent après son passage au SFE : le HMX de départ était sous sa forme cristalline  $\beta$  (PDF 00-042-1768), alors que HMX submicronisé par le procédé SFE est produit sous sa forme cristalline  $\delta$  (PDF 00-044-1622) (Figure 6B). Au vu des conditions expérimentales ( $P = 5\text{ mbar}$  ;  $T = 160^\circ\text{C}$ ) le HMX devrait recristalliser sous la phase  $\alpha$ , ou  $\beta$ , selon les diagrammes de phase calculés par Mynit *et al.* (Figure 7). Cependant, les diagrammes de phases sont calculés pour des phases à l'équilibre. Or, la cristallisation rapide induite par le procédé SFE est un processus rapide sous contrôle cinétique plutôt que thermodynamique [18]. Les échantillons seront par la suite comparés aux précurseurs traités par SFE.

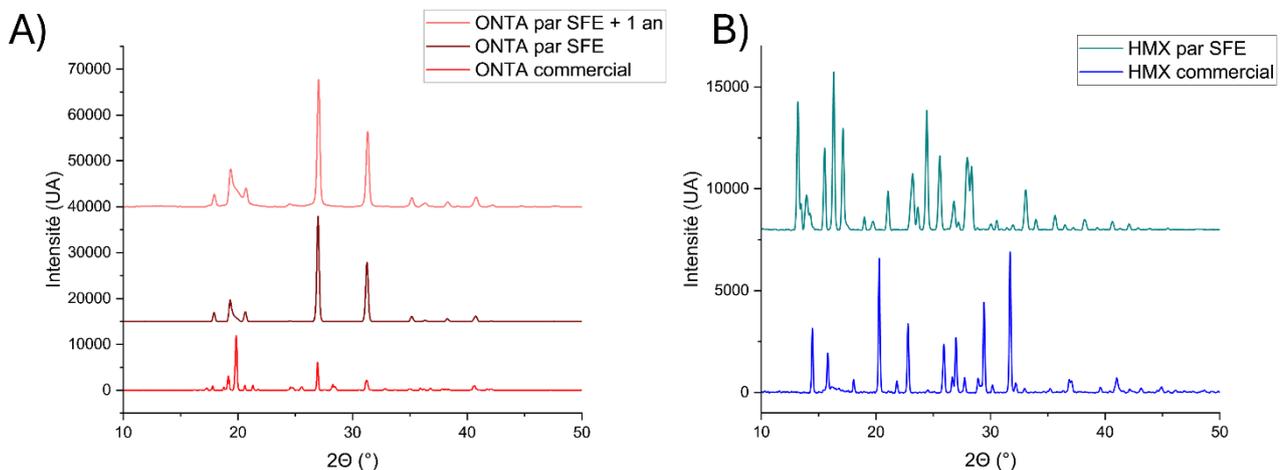


Figure 6: Diffractogrammes de l'ONTA commercial et de l'ONTA produit par SFE à partir d'une solution dans le THF A) ; du HMX commercial et du HMX par SFE produit par SFE à partir d'une solution dans le THF B)

Les diffractogrammes des échantillons composés d'ONTA et d'HMX ont été représentés en Figure 8, ainsi que ceux des précurseurs submicronisés par SFE. Les pics ont été indexés à l'aide des fichiers PDF 00-054-1529 et 00-44-1622, pour l'ONTA et le HMX

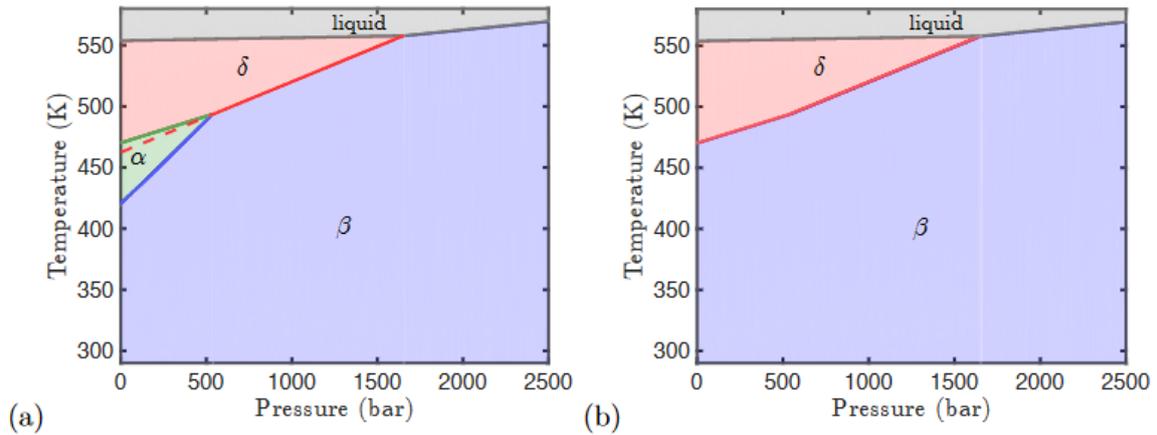


Figure 7 : Diagramme de phase du HMX calculé par Myint et al. a) ; diagramme de phase extrapolé pour ne faire apparaître que la transition solide-solide beta-delta, en raison de barrières dues aux énergies de nucléation b) [18]

respectivement. On remarque que les quatre échantillons présentent des profils similaires, et que leur diffractogrammes sont composés de pics appartenant à l'ONTA et au HMX.

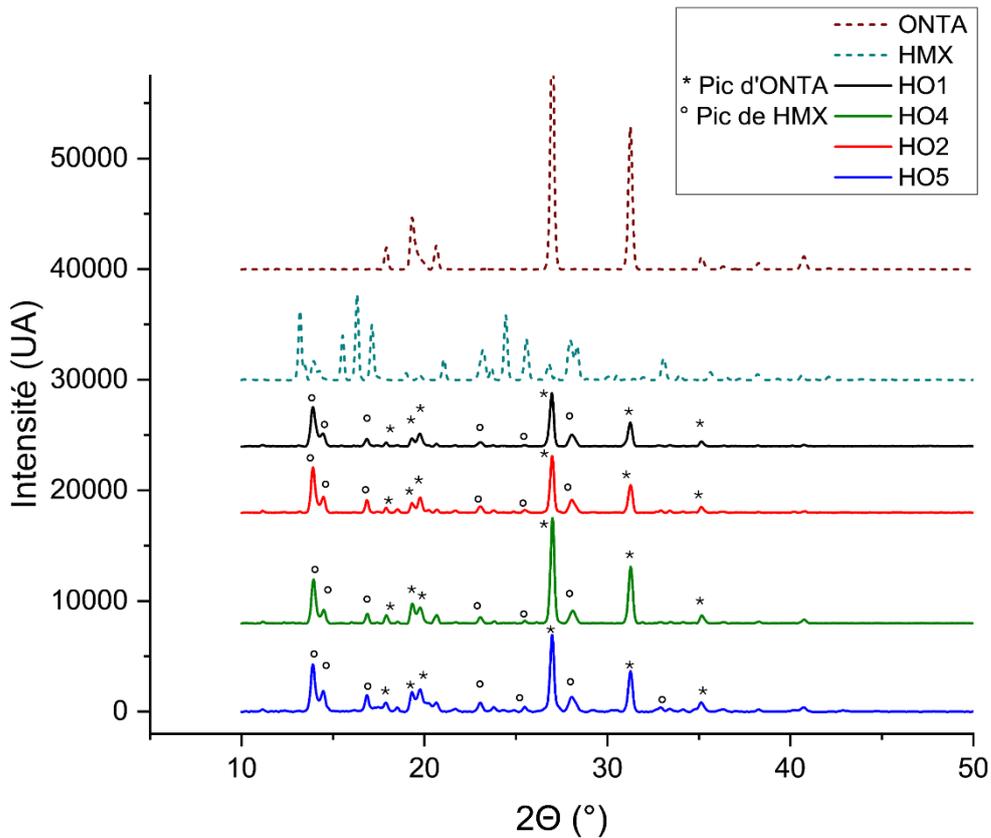


Figure 8 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons HO et des précurseurs submicronisés par SFE

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Les diffractogrammes présentés à la Figure 8 ont également permis de calculer par la formule de Scherrer (cf. Chapitre 3, page 104) [19], la taille des cristallites des deux explosifs de chaque échantillon.

Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau 3. Les différents échantillons présentent des tailles de cristallites semblables, aux alentours de 30 nm. Ceci indique que les particules observées sur les images MEB sont polycristallines.

Tableau 3 : Tailles des cristallites des échantillons ONTA:HMX, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés.

Echantillon	Pic	Largeur à mi-hauteur		$2\theta$ (°)	Taille (Å)
		°	mRadians		
HO1	ONTA	0.271	4.72	31.22	305
	HMX	0.327	5.71	13.90	245
HO2	ONTA	0.284	4.97	31.26	290
	HMX	0.263	4.58	13.90	305
HO4	ONTA	0.271	4.72	31.28	305
	HMX	0.271	4.72	13.94	296
HO5	ONTA	0.268	4.68	31.26	308
	HMX	0.279	4.86	13.90	287

### c) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée dans le but de dresser des cartes Raman de la répartition de l'ONTA et du HMX dans les matériaux élaborés par SFE contenant les deux explosifs. Dans un premier temps, il a fallu réaliser les spectres Raman des précurseurs commerciaux afin de choisir les signaux qui permettent de les identifier. Ces analyses sont présentées en Figure 9A. Les pics recherchés sont spécifiques de cette molécule tout en ayant un signal suffisamment intense pour être visualisé correctement. Les signaux choisis sont ici le signal aux environs de  $950\text{ cm}^{-1}$  pour le HMX, et de  $1590\text{ cm}^{-1}$  pour l'ONTA. Un zoom sur ces signaux est présenté en Figure 9B et 9C.

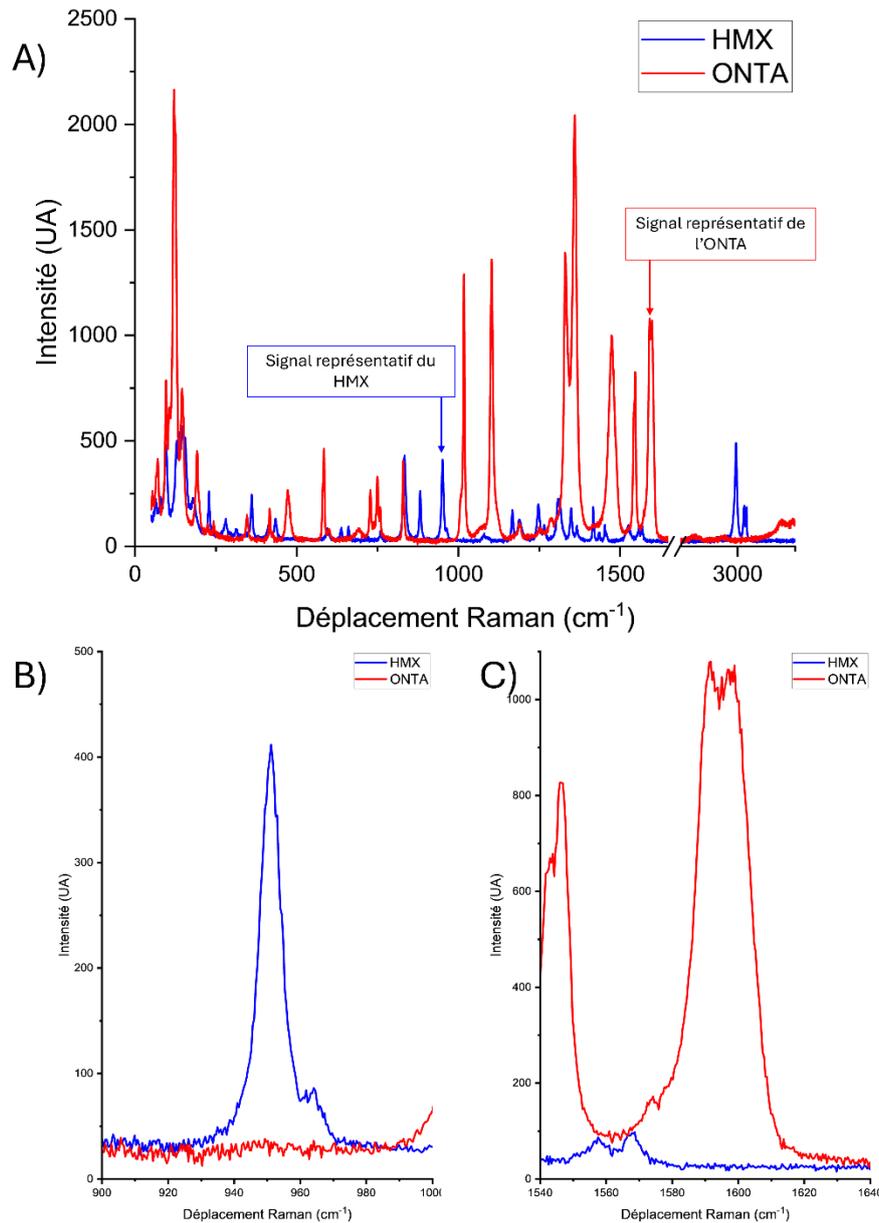


Figure 9: Spectres Raman de l'ONTA et du HMX A) ; zoom sur le pic représentatif du HMX B) et de l'ONTA C)

Le spectre Raman du HMX montre qu'il s'agit de sa forme cristalline  $\beta$ . L'analyse par DRX a montré que le HMX ne restait pas sous cette forme, mais était transformé par le procédé SFE en phase  $\delta$ . Un spectre Raman du HMX submicronisé par le procédé SFE dans les mêmes conditions que les échantillons ONTA:HMX a donc été enregistré et comparé au spectre du HMX commercial (Figure 10). On remarque que dans la région entre 400  $\text{cm}^{-1}$  et 450  $\text{cm}^{-1}$ , le double pic significatif du  $\beta$ -HMX disparaît pour laisser place à un pic unique plus intense entre 450 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , représentatif du  $\delta$ -HMX. [20] En revanche, le pic

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

représentatif du HMX à  $950\text{ cm}^{-1}$ , bien que légèrement décalé, est toujours bien présent, et est donc représentatif du HMX peu importe la phase cristalline.

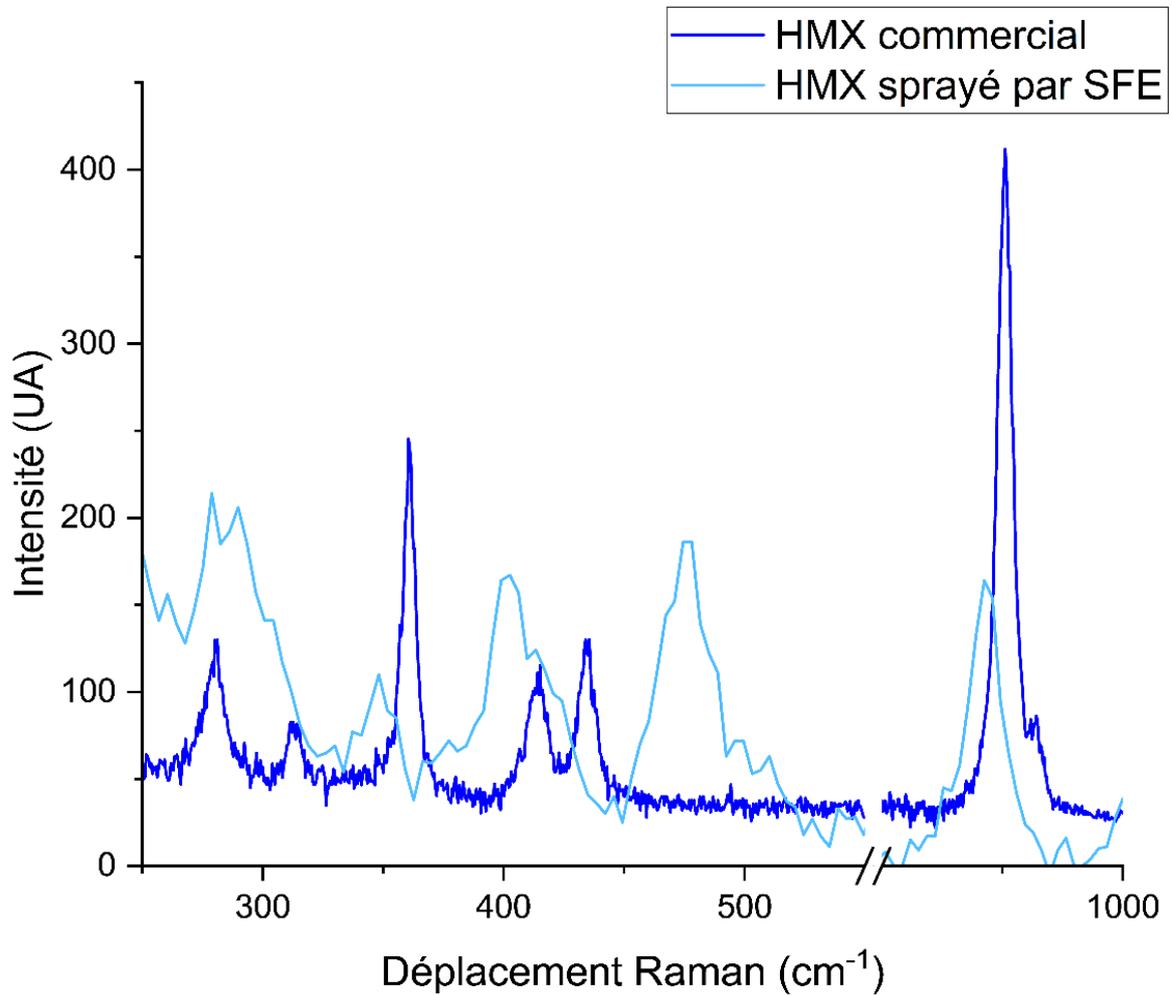


Figure 10 : Spectres Raman du HMX commercial et du HMX submicronisé par le procédé SFE

Grâce à ces signaux caractéristiques, il est possible de dresser les cartes Raman des échantillons ONTA:HMX. L'ONTA y est représenté en rouge, le HMX en bleu. La première image est une image prise par une caméra optique permettant de définir la zone de mesure. Plusieurs cartes ont été réalisées par échantillon, et des cartes d'un cristal représentatif de l'échantillon HO1 sont montrées en Figure 11. Les figures 11B et 11C montrent bien la présence d'ONTA et de HMX, respectivement. On remarque, sur l'image où les deux signaux sont représentés, que les signaux rouges se retrouvent en périphérie des signaux bleus. Ainsi, les particules d'ONTA recrystalliseraient en surface de celles de HMX, mais de manière non continue.

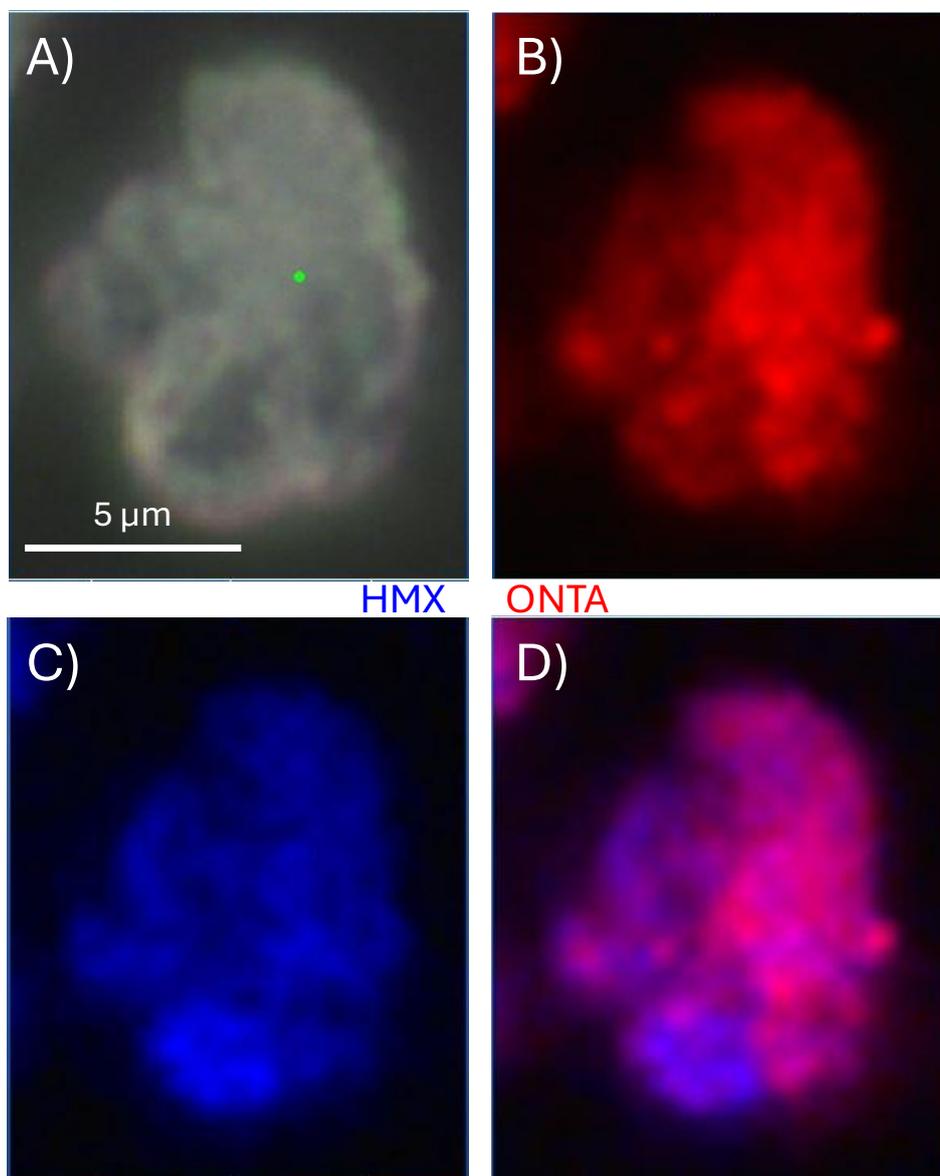


Figure 11 : Cartes Raman de l'échantillon HO1. Image naturelle A) ; représentation du signal de l'ONTA B) ; représentation du signal du HMX C) ; représentation combinée des deux signaux D)

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Le même phénomène peut être observé dans l'échantillon HO2, mais cette fois de manière plus claire : l'ensemble des particules présente à la fois du bleu et du rouge, attestant de la présence des deux explosifs. L'ONTA caractérisé par la couleur rouge cristallise à la surface des particules de HMX, caractérisées par la couleur bleue. Des zones d'intérêt sont notamment entourées en jaune. La couche d'ONTA formée sur la surface des particules ne semble pas continue, car il est en effet possible d'observer des zones bleues caractéristiques du HMX. (Figure 12).

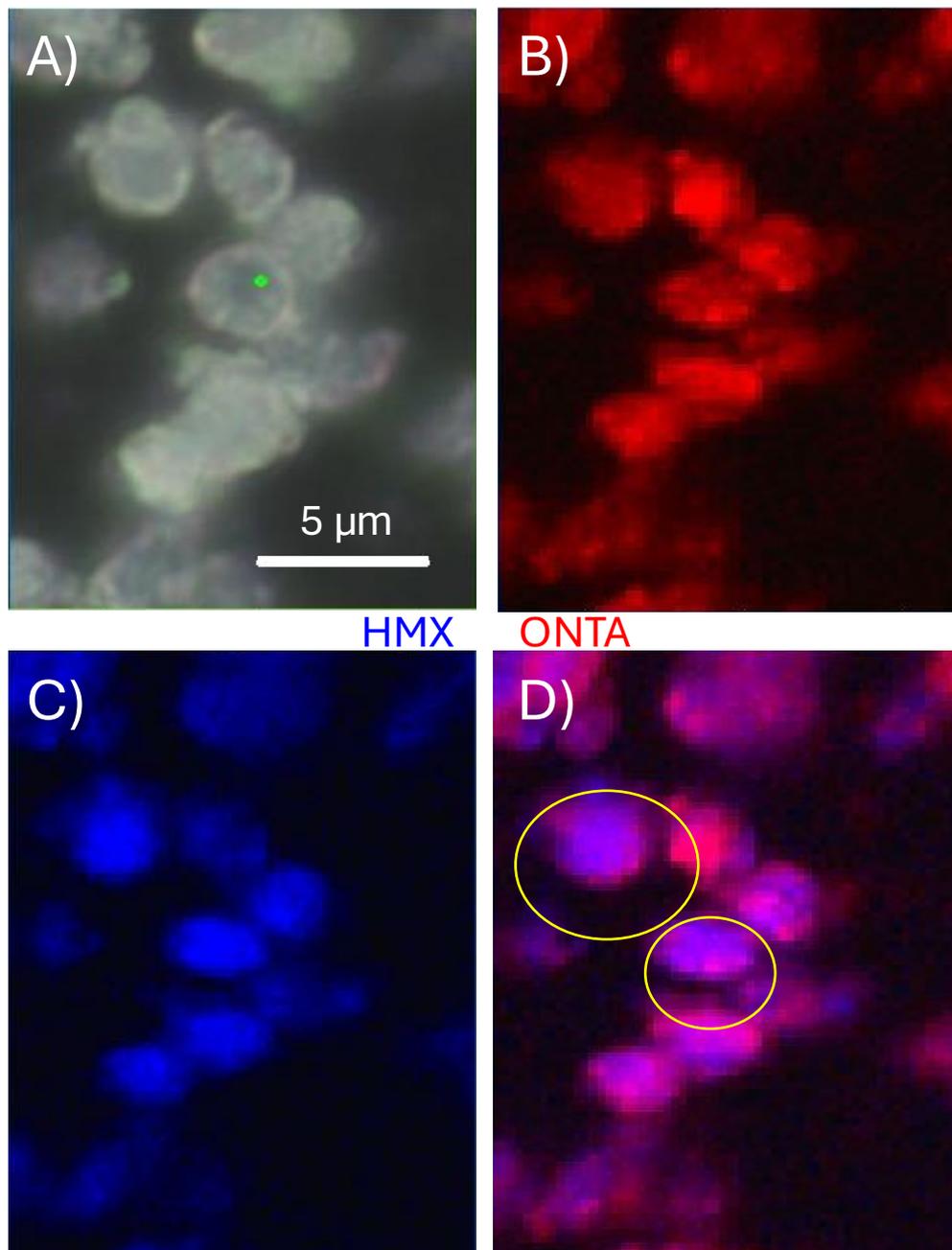


Figure 12 : Cartes Raman de l'échantillon HO2. Image naturelle A) ; représentation du signal de l'ONTA B) ; représentation du signal du HMX C) ; représentation combinée des deux signaux D)

Sur les cartes Raman de l'échantillon HO4, on remarque aussi des particules bleues au milieu de zones violettes. La couleur violette étant plus uniforme que précédemment, la proportion d'ONTA dans les particules est donc plus importante que précédemment. D'autre part, certaines parties de la périphérie des particules ressortent en rouge, confirmant que l'ONTA enrobe le HMX (Figure 13).

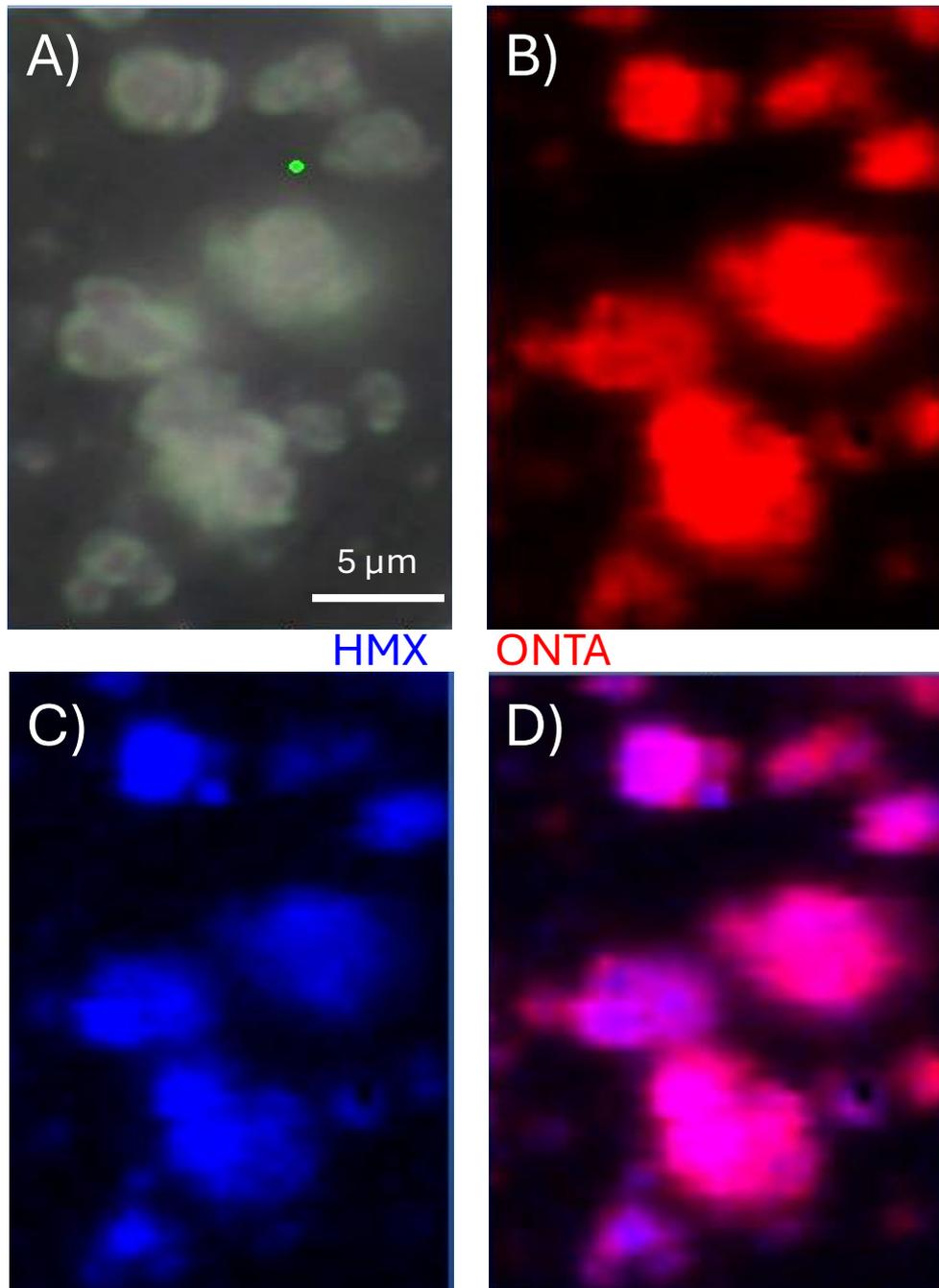


Figure 13 : Cartes Raman de l'échantillon HO4. Image naturelle A) ; représentation du signal de l'ONTA B) ; représentation du signal du HMX C) ; représentation combinée des deux signaux D)

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Enfin, sur les cartes de la Figure 14 concernant l'échantillon HO5, la plupart des particules de HMX, en bleu, ressortent de nouveau vers le milieu de l'échantillon. La couleur violette est moins uniforme que précédemment, la quantité d'ONTA est moins importante que précédemment, ce qui est cohérent avec le ratio molaire plus faible de l'ONTA par rapport au HMX que pour l'échantillon HO4 précédent.

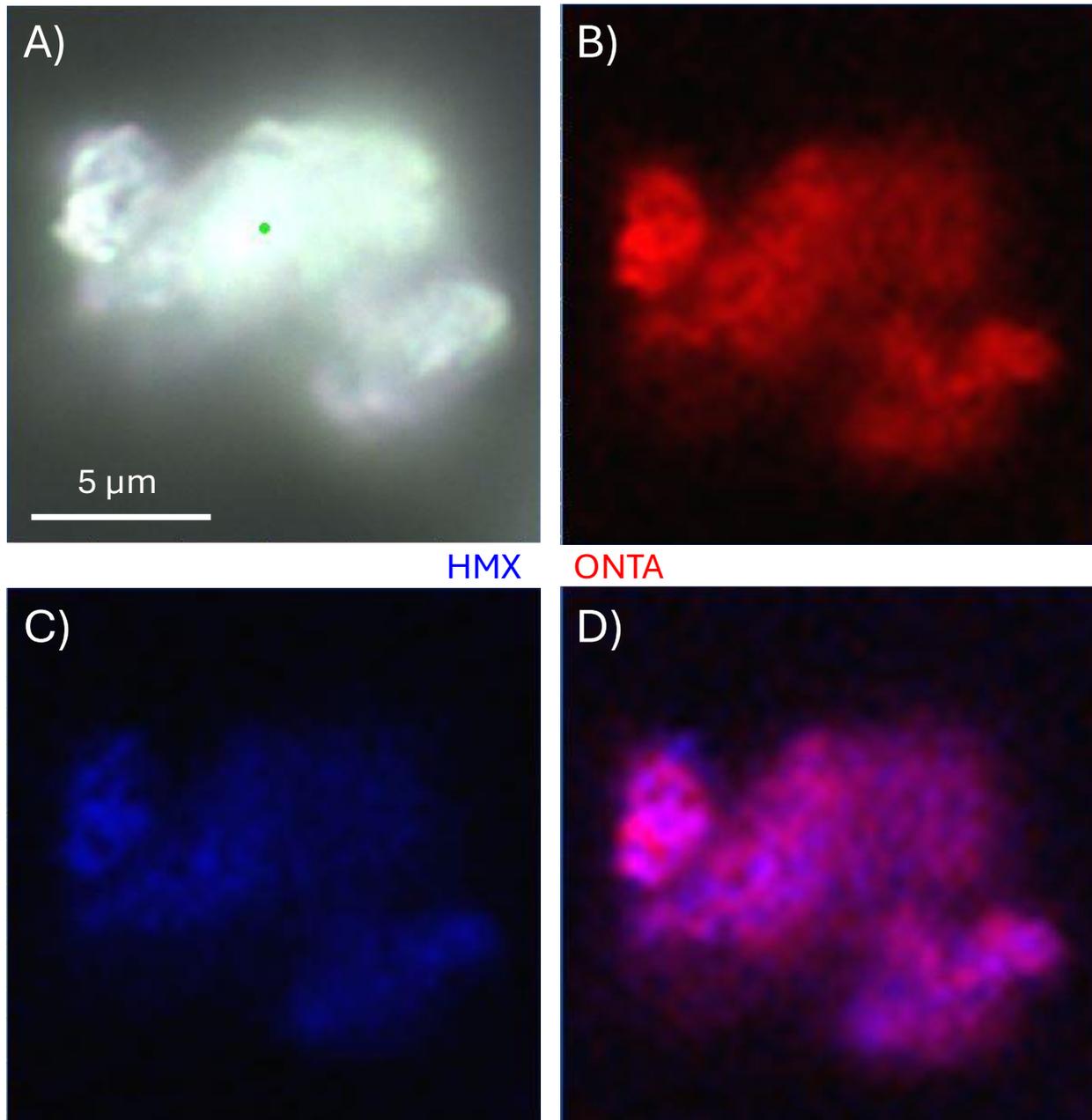


Figure 14 : Cartes Raman de l'échantillon HO5. Image naturelle A) ; représentation du signal de l'ONTA B) ; représentation du signal du HMX C) ; représentation combinée des deux signaux D)

Les différentes analyses menées jusqu'à présent ont permis de caractériser la morphologie des échantillons produits. Ces derniers sont composés de particules polycristallines de tailles comprises entre 200 et 400 nm. Ces particules sont en surface composées principalement d'ONTA, agglomérées sur des particules de HMX. En revanche, il est difficile d'affirmer avec certitude que le cœur de la particule soit uniquement constitué de HMX : il est possible que le cœur soit un agglomérat d'ONTA et de HMX. De plus, les analyses DRX et Raman ont montré que le HMX recrystallise sous sa phase  $\delta$ . Ce dernier point pourrait poser des problèmes par la suite, le  $\delta$ -HMX étant plus sensible le  $\beta$ -HMX [21].

### 3) Caractérisation thermique des structures HMX@ONTA

#### a) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Le comportement thermique des poudres d'ONTA et de HMX commerciales et des poudres de ces explosifs submicronisées par le procédé SFE a été étudié par DSC (Figure 14), en creuset scellé, avec une rampe de chauffe de 5°C/min.

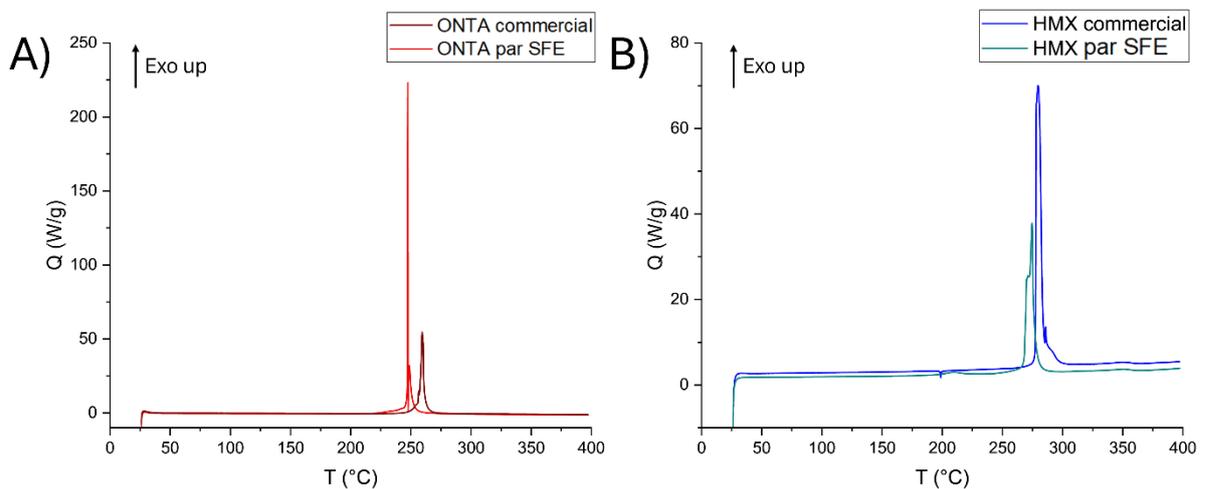


Figure 15 : Analyses par DSC des poudres commerciales et submicronisées par SFE d'ONTA A) et de HMX B).

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

On remarque que les poudres d'ONTA et de HMX submicronisées par le procédé SFE se décomposent à plus basse température que les poudres commerciales à partir desquelles elles ont été élaborées. Les températures de décompositions sont présentées en Tableau 4. L'abaissement de la température de décomposition est d'une dizaine de degrés : ceci peut-être expliqué par une taille de particules plus faible qui engendre un échauffement des particules plus rapide. De plus, la décomposition de l'ONTA submicronisé par le procédé SFE produit un signal exothermique bien plus intense que celle de l'ONTA commercial.

Tableau 4 : Températures de décomposition des différents explosifs.

<b>Explosif</b>	<b>Commercial</b>	<b>Par SFE</b>
ONTA	259 °C	248 °C
HMX	280 °C	274 °C

Les analyses par DSC des échantillons ONTA:HMX sont présentées en Figure 16. Les températures de décomposition des échantillons sont proches de celles de l'ONTA (~250°C). On peut donc penser que c'est la décomposition de l'ONTA qui active la décomposition des matériaux HMX@ONTA.

De plus, on remarque que l'échantillon HO2 se décompose lors d'un processus à une seule étape, montrant la forte homogénéité du mélange. Les autres échantillons réagissent en deux étapes. Il est possible d'interpréter le premier exotherme comme étant la réaction des plus petites particules d'ONTA, présentes en surface. Le deuxième exotherme viendrait alors de la réaction des particules plus grosses, dont la réaction activerait celle du mélange.

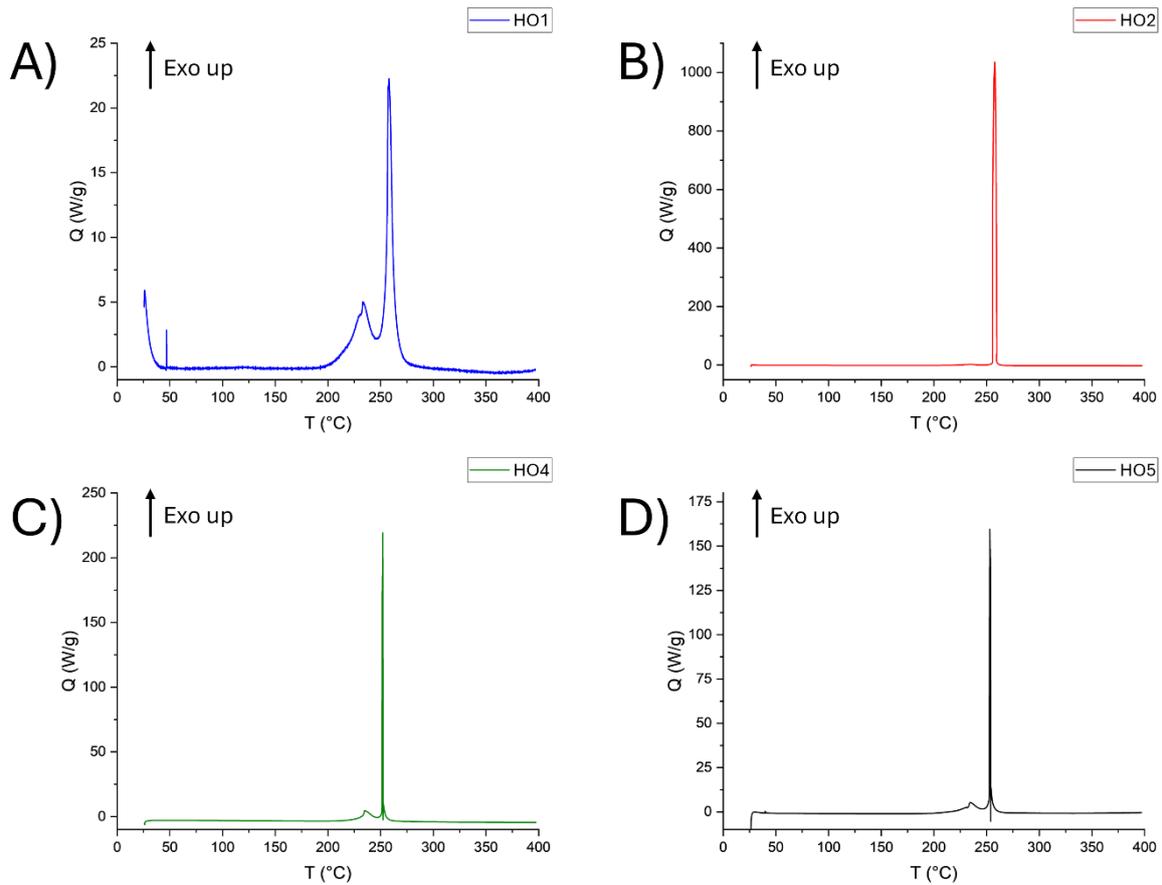


Figure 16: Analyses DSC des échantillons ONTA:HMX : HO1 A) ; HO2 B) ; HO4 C) et HO5 D).

En zoomant sur la zone de décomposition (Figure 17), on remarque un emballement des réactions, qui semble dû à l'ONTA. Ces emballements proviennent d'une rampe de chauffe trop rapide, et empêche l'analyse des énergies de décomposition. Ainsi, d'autres mesures ont été faites avec des rampes allant de 1K/min à 4K/min (Figure 18). Même à 2K/min, l'emballement reste présent pour l'ONTA. Les réactions de l'échantillon HO2 ne s'emballent pas pour les rampes de 1 et 2K/min. Celles de l'échantillon HO5 ne s'emballent pas pour toute rampe plus faible que 4K/min.

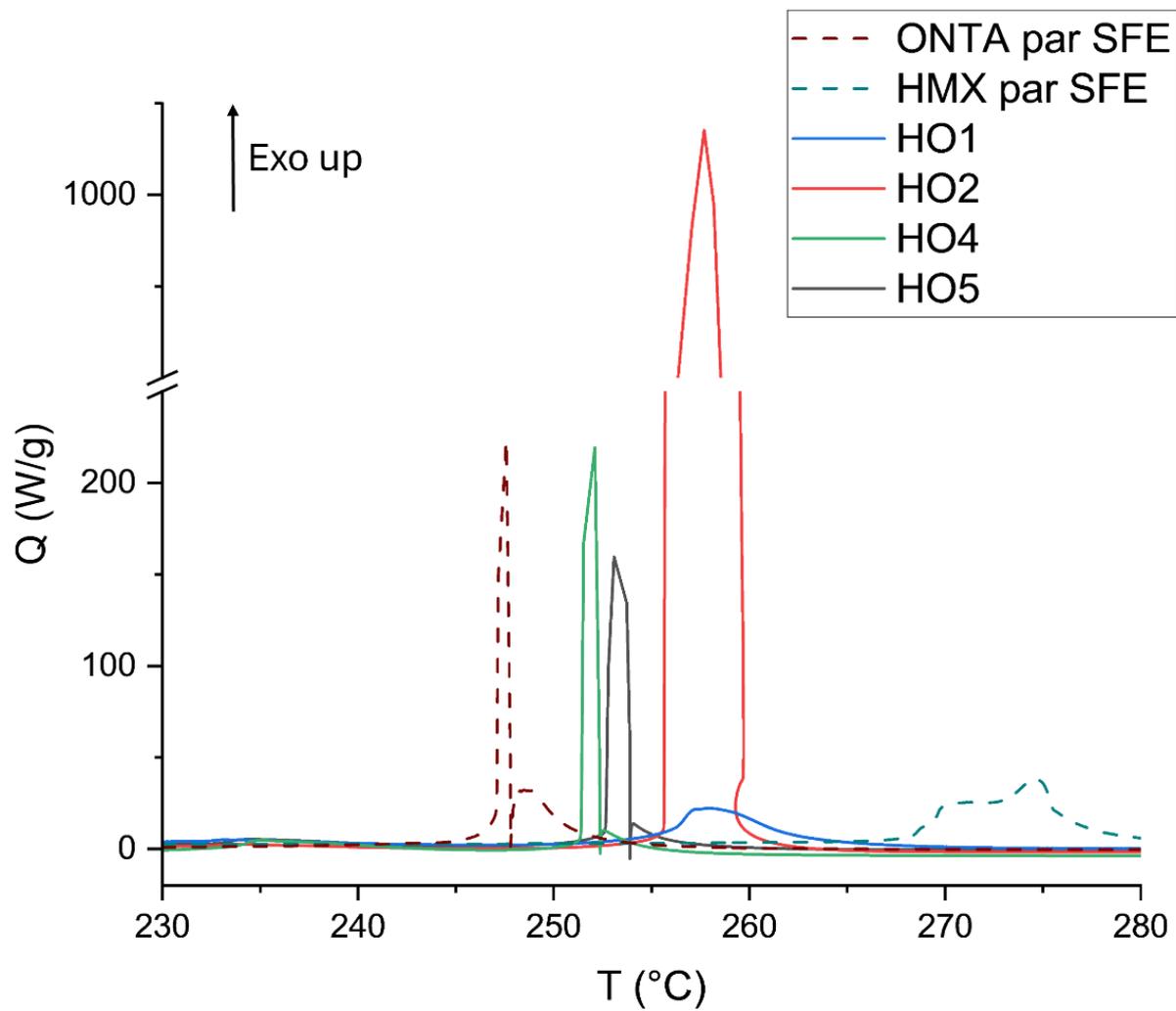


Figure 17 : Courbes DSC des différents produits par SFE, centrées le domaine de température dans lequel se produisent les décompositions

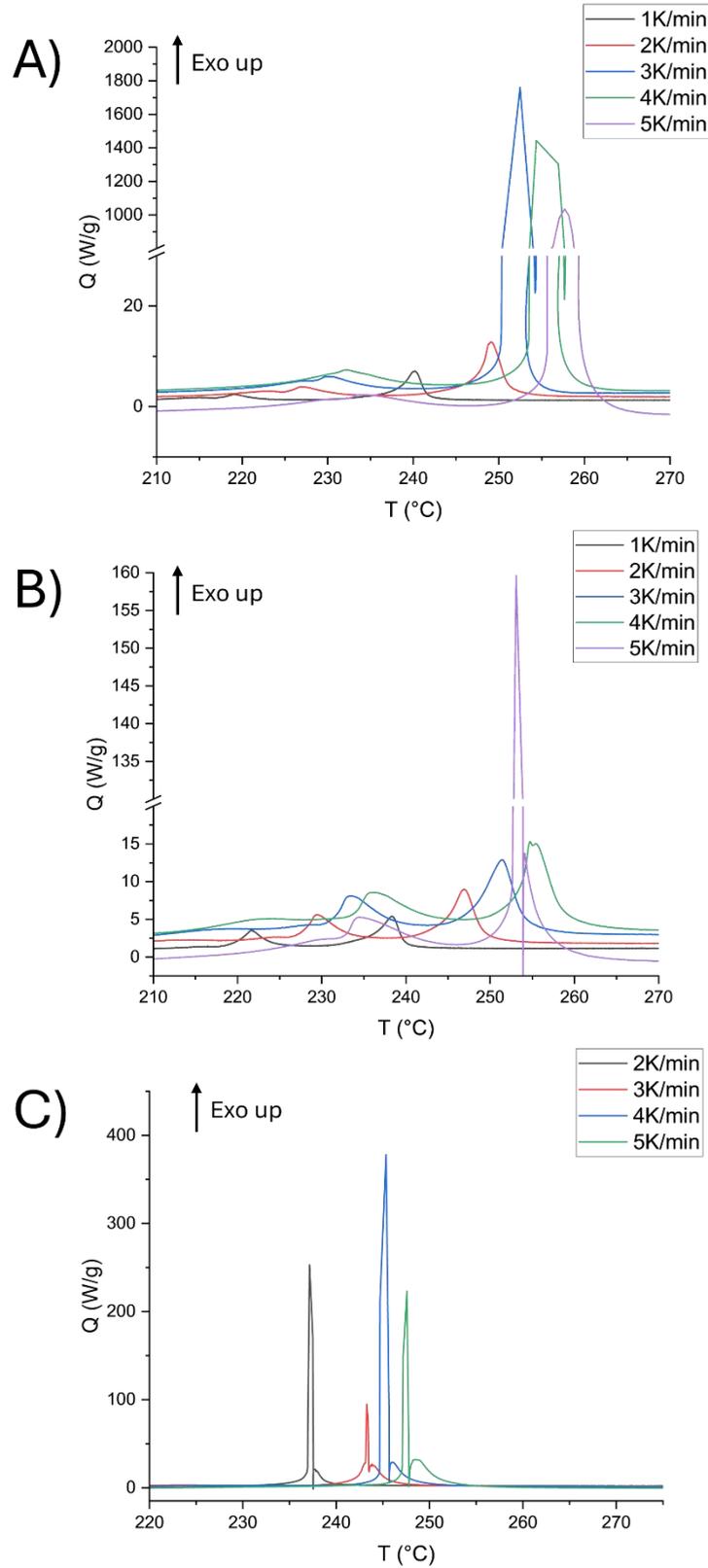


Figure 18 : Courbes DSC à différentes rampes de températures de HO2 A), HO5 B), et l'ONTA préparé par SFE C)

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Ainsi, en intégrant les courbes ayant une rampe de chauffe de 2K/min on trouve des enthalpies de décomposition de 2265 J/g pour l'échantillon HO2, et de 2220 J/g pour l'échantillon HO5. Dans les mêmes conditions, on obtient pour le HMX et pour l'ONTA une enthalpie de 2990 J/g et 1820 J/g respectivement. L'énergie dégagée par la décomposition de l'ONTA est plus faible que celle dégagée par la décomposition du HMX. En prenant en compte les ratios massiques des deux explosifs dans le matériau (ONTA:HMX 31:69 et 40 :60 pour HO5), ainsi que leurs enthalpies respectives, l'enthalpie théorique dégagée par les matériaux devrait être de 2640 J/g pour HO2 et 2520 J/g pour HO5. Or, les valeurs expérimentales sont plus faibles, ce qui souligne la présence d'interactions stabilisatrices entre les deux explosifs au sein de mélange.

### *b) Analyse thermogravimétrique (ATG)*

L'ONTA et le HMX commerciaux, ainsi que les matériaux submicronisés par le procédé SFE à partir de ceux-ci, ont été caractérisés par ATG (Figure 19) en utilisant des creusets ouverts et un flux d'azote de 100 mL/min. Ce mode opératoire permet d'éviter l'emballement de la réaction de la décomposition de l'ONTA, induit par le confinement des gaz de décomposition (pressurisation). Les courbes obtenues montrent que l'ONTA et le HMX submicronisés par le procédé SFE de l'ONTA se décomposent à température moins élevée. Les pertes de masses des matériaux submicronisés par SFE débutent avant le début des décompositions, ce qui semble indiquer la présence d'une sublimation avant la décomposition exothermique. Cet effet est accentué par rapport aux produits commerciaux en raison de tailles de particule plus faibles, et donc des surfaces spécifiques plus importantes, qui permettent une interaction plus importante du flux de chaleur sur la surface du matériau. En conséquence, le début de la perte de masse commence à des températures plus faibles. La température de décomposition de l'ONTA passe de 272°C à 263°C, et celle du HMX de 282°C à 278°C. De plus, on remarque que la décomposition de l'ONTA produit des résidus solides (~12 %). La présence de ces suies confirme le caractère moins énergétique de l'ONTA en comparaison avec le HMX, car le fuel n'est pas oxydé.

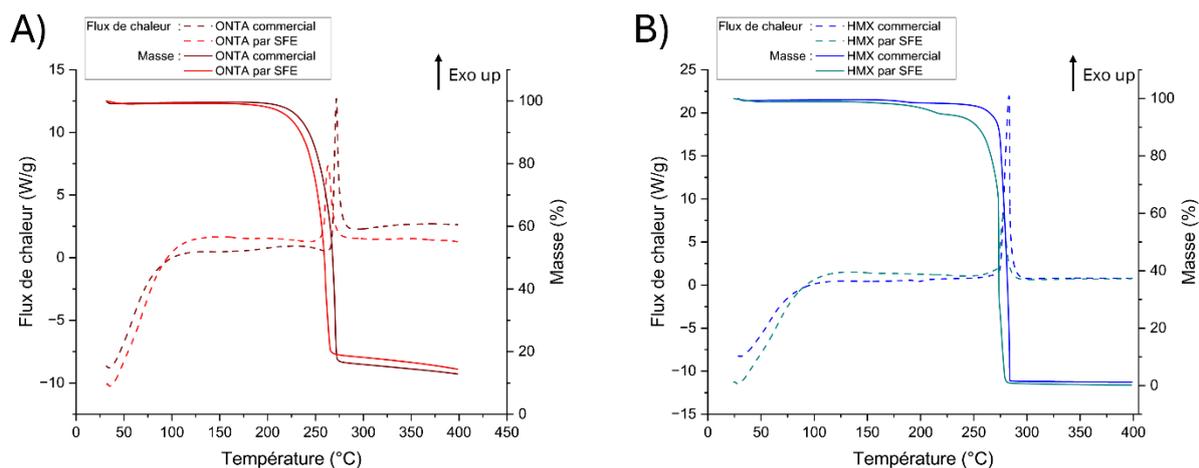


Figure 19 : Analyses ATG de : l'ONTA commercial et par SFE A) ; Analyses ATG du HMX commercial et par SFE B)

Les courbes ATG des échantillons HO sont représentées en Figure 20. On remarque que les échantillons HO1 et HO2 (Figure 20A et 20B) se décomposent en deux étapes. Une première perte de masse est observée entre 200 et 250°C, domaine de température dans lequel débute la décomposition de l'ONTA (Figure 20A). D'autre part, la perte de masse associée à cette transformation (31%) correspond à la proportion massique d'ONTA dans ces matériaux (Tableau 2). Autrement dit, la décomposition de l'ONTA précède celle du HMX. Dans le cas des matériaux HO4 et HO5, qui sont plus riches en ONTA, les courbes d'ATG montrent que la décomposition de l'ONTA entraîne celle du HMX (Figure 20C et 20D). La présence d'un signal exothermique de faible intensité, peu marqué sur la courbe d'ATG du matériau HO4, plus visible sur celle du matériau HO5, observé à la température de décomposition du HMX (280°C), montre toutefois qu'une petite fraction de cet explosif se décompose postérieurement à la réaction principale. Ceci pourrait être expliqué par des traces de HMX en phase  $\beta$ , résiduel dans le mélange, qui ne serait pas initié par la réaction de l'ONTA. De plus, dans le cas de l'échantillon HO4, on remarque la présence de suies en fin de réaction. Ceci est dû à une quantité d'ONTA supérieure, qui baisse la réactivité du mélange et la chaleur dégagée, empêchant la dégradation de tout le carbone.

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

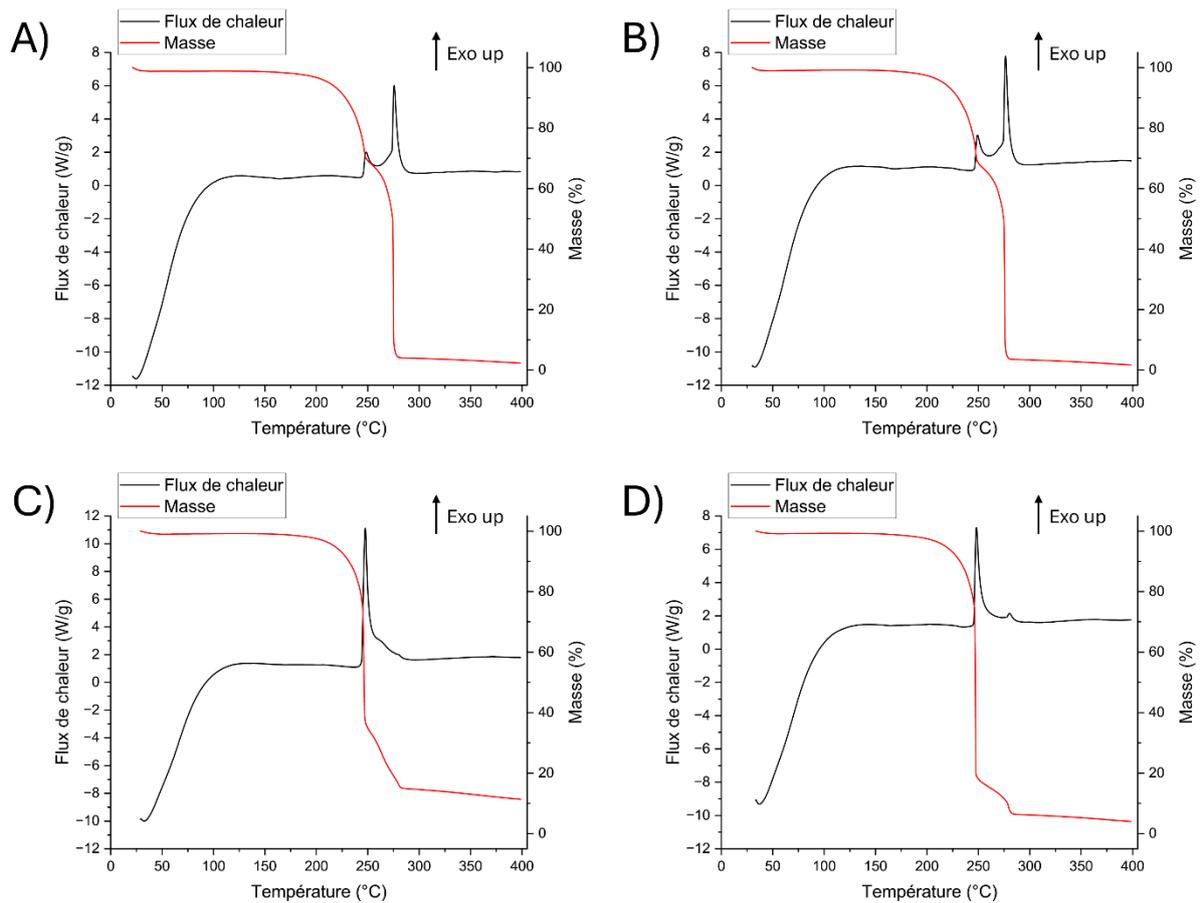


Figure 20 : Analyses ATG des différents échantillons HO : HO1 A), HO2 B), HO4 C) et HO5 D).

Les analyses thermiques des matériaux commerciaux montrent que l'ONTA se décompose à 272°C, et le HMX à 280°C. La submicronisation de ces explosifs induit une baisse de ces températures de décomposition de quelques degrés, due aux plus faibles tailles de particule. On remarque également que les ratios massiques des échantillons HO1 et HO2 sont bien ceux attendus, avec 31% d'ONTA pour 69% de HMX. Cette vérification ne peut se faire dans les autres échantillons car les décompositions ne sont pas découplées.

4) Etude des propriétés réactives des matériaux HMX@ONTA

Plusieurs éléments ont été analysés, comme les seuils de sensibilités, les vitesses de détonation et les diamètres critiques de détonation des compositions.

a) *Mesure des seuils de sensibilités*

Les différents seuils de sensibilités des explosifs commerciaux et des matériaux élaborés par SFE à partir de ceux-ci ont été mesurés et sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Seuils de sensibilités des différents échantillons et précurseurs

Echantillon	Sensibilités		
	Impact (J)	Friction (N)	Décharge électrostatique (mJ)
<b>ONTA</b>	7,5	252	247,2
<b>HMX</b>	5	84	78,82
<b>ONTA par SFE</b>	9	252	176,8
<b>HMX par SFE</b>	3,5	108	76,2
<b>HO1</b>	6	84	114
<b>HO2</b>	6	288	158,25
<b>HO4</b>	6,5	< 64	N/A
<b>HO5</b>	6,5	108	139,1

On remarque que les seuils de sensibilité à l'impact et à la décharge électrostatique des matériaux HO1, HO2, HO4 et HO5 sont situés entre ceux de leurs précurseurs, l'ONTA et le HMX.

Le seuil de sensibilité à la friction du matériau HO2 est supérieur à celui de l'ONTA. La sensibilité à la friction augmente cependant avec l'ajout d'ONTA dans les matériaux HO4 et HO5 par rapport au matériau HO2. Ceci pourrait être expliqué par une morphologie angulaire des particules d'ONTA, qui pourrait agir comme un « grattoir » activant la réaction du HMX. La différence entre HO1 et HO2 pourrait, quant à elle, être expliquée par la diminution des tailles de particules. La valeur du seuil de la sensibilité à la friction anormalement haute de l'échantillon HO2 pourrait s'expliquer par les conditions dans lesquelles cette valeur a été mesurée. En effet, le taux d'hygrométrie était plus important

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

que les autres échantillons lors des tests de sensibilités (environ 20% d'humidité en plus).

L'augmentation de la teneur en ONTA dans les matériaux HMX@ONTA n'entraîne pas un relèvement important de leur seuil de sensibilité à l'impact. Comme, d'autre part, la puissance explosive de l'ONTA est inférieure à celle du HMX [22], l'augmentation de la teneur en ONTA dans le matériau HMX@ONTA doit influencer négativement sur la puissance explosive du mélange. En d'autres termes, le ratio ONTA:HMX qui devrait permettre l'obtention du meilleur compromis entre un niveau de sensibilité acceptable et une puissance explosive élevée est celui du matériau HO2.

### *b) Vitesses de détonation*

Les vitesses de détonation ont été déterminées en effectuant des tests en tube. Pour garantir une densité de charge constante au sein du tube, la poudre est ajoutée par incrément et compressée au fur et à mesure. Un exemple de suivi de compression est présenté à la Figure 21. La pente de la courbe obtenue doit être égale à la densité désirée, ici 70% de la densité théorique maximale (DTM).

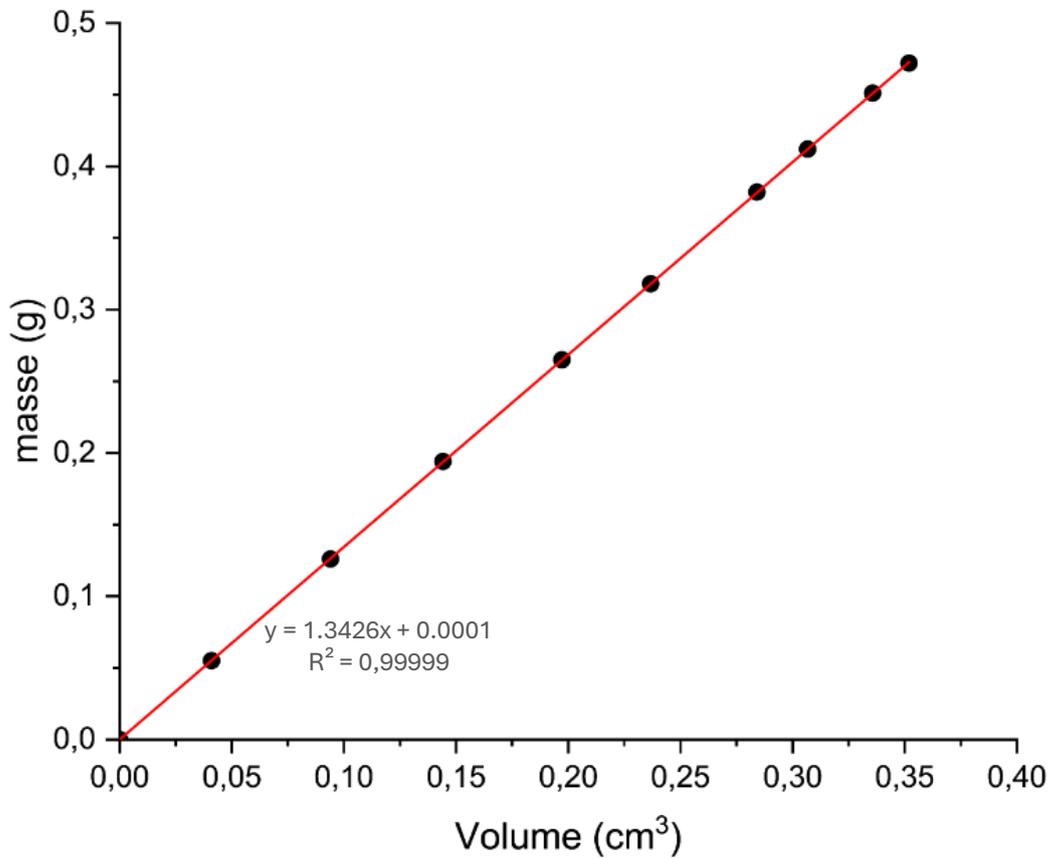


Figure 21 : Exemple de suivi de compression de l'échantillon HO5 à 70% de la DTM

Pour des raisons de disponibilité des structures d'essai, seuls les matériaux HO2 et HO5 ont été caractérisés. Le comportement des compositions HMX@ONTA en détonation étant inconnu, les échantillons HO2 et HO5, dont les teneurs en HMX étaient les plus élevées ont été choisis pour effectuer ces tests, afin de faciliter l'initiation et la propagation de la détonation. Pour chaque matériau, quatre densités ont été étudiées : poudre libre (sans compression), 30%, 50% et 70% de la DTM. Toutes les expériences ont été dupliquées, à l'exception de celles qui ont été réalisées sur les charges ayant une densité de 50%. La propagation de la détonation a été observée grâce à une caméra rapide, opérant à une cadence d'enregistrement de 900 000 images par seconde. L'exploitation des vidéos enregistrées permet de déterminer la distance parcourue par le front de détonation en fonction du temps. Les images d'une analyse des échantillons

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

HO2 et HO5 à 70% de la DTM sont présentées à la Figure 22. Le rectangle blanc représente le tube.

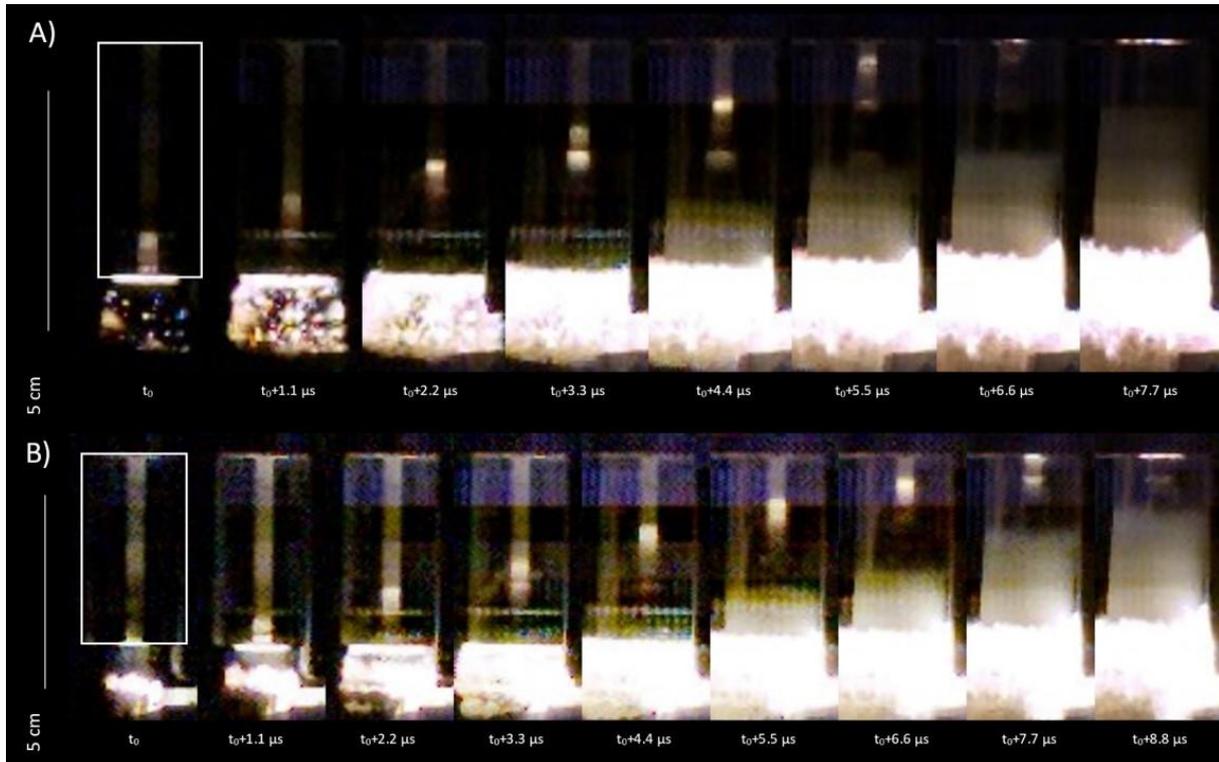


Figure 22 : Images des vidéos de détonation des matériaux HO2 A) et HO5 B) comprimés à 70% de leur DTM

Les vitesses de propagation mesurées sont présentées dans le Tableau 5. Un exemple de régression linéaire sur les points relevés sur les vidéos est proposé en Figure 22. La vitesse de propagation de la réaction augmente avec la densité. Ce résultat est en cohérence avec la classification de Price pour les explosifs comprimés [23]. A une densité donnée, la réaction se propage plus rapidement dans le matériau le plus riche en HMX (HO2). Afin de pouvoir comparer les vitesses de détonation à leur densité théorique maximale (DTM) des matériaux HMX@ONTA avec celles des deux explosifs parents (ONTA et HMX), les lois de vitesse des matériaux HO2 et HO5 ont été établies par régression linéaire (Tableau 6). Les vitesses de propagation de la réaction de ces matériaux à leur DTM ( $x = 100\%$ ) DTM sont respectivement égales à 8,64 km/s et 8,47 km/s. Ces valeurs de vitesse estimées sont néanmoins peu précises, puisqu'elles sont fondées sur des régressions linéaires qui ne comportent que quatre points. D'autre part, les mesures de vitesse de détonation à leur DTM de l'ONTA et du HMX rapportées dans la littérature ont été mesurées dans des conditions expérimentales différentes de celles qui

ont été mises en œuvre dans cette recherche, notamment sur des charges de dimensions (diamètre, longueur) plus importantes [22].

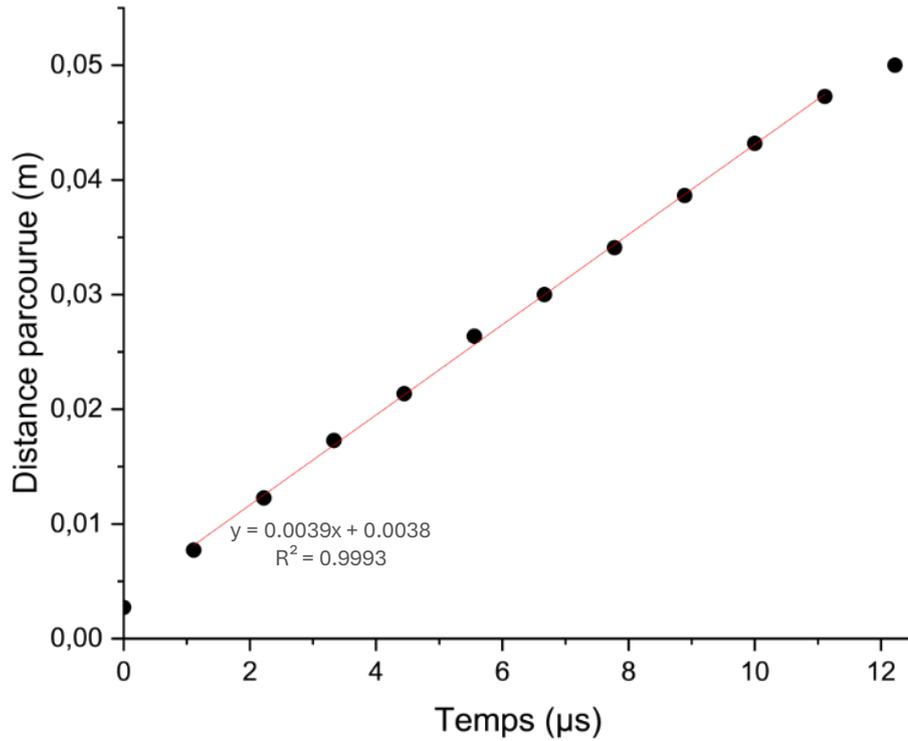


Figure 23 : Mesure de vitesse de détonation de l'échantillon HO2 à 30% de sa DTM par régression linéaire sur les points obtenus par analyse des vidéos enregistrées

Tableau 6 : vitesses de détonation mesurées et lois de vitesses des échantillons HO2 et HO5 (PL : poudre libre).

Echantillon	HO2				HO5				
	Densité (% de la DTM)	7 (PL)	30	50	70	9 (PL)	30	50	70
Vitesse de propagation (km/s)		2,80	3,93	5,75	6,81	2,62	3,81	5,44	6,67
Loi de vitesse (km/s)		$v = 0.0616x + 2.4769$				$v = 0.0622x + 2.2491$			

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Afin d'établir si la réaction est une déflagration ou une détonation, les vitesses de détonation de l'ONTA, du HMX, et les vitesses de propagation des réactions des mélanges ONTA:HMX 1:1 et 1,5:1 ont été calculées avec le code thermochimique SIAME. [24] Cette simulation suppose une détonation dans les conditions de Chapman-Jouguet, avec front d'onde plan. Cette dernière hypothèse induit une légère surestimation des vitesses de détonation par rapport à celles qu'on mesurerait sur une charge en tube, en raison du faible diamètre de celui-ci. Cette comparaison est illustrée en Figure 24, où les courbes représentent les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Les données d'entrée du code SIAME sont les densités et les enthalpies de formation des deux explosifs, présentes dans la base de donnée de SIAME.

On constate que les vitesses mesurées expérimentalement sont en bon accord avec les vitesses calculées : les points suivent les mêmes tendances que celles des courbes (Figure 24). La proximité entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées permettent de conclure que les échantillons HO2 et HO5 réagissent en détonation. Les courbes de la Figure 23 ont des allures globalement linéaires : dans un même volume, plus la masse d'explosif est importante, plus l'énergie alimentant la réaction est importante. Le HMX présente une vitesse de détonation supérieure à celle de l'ONTA, ce qui est en accord avec les valeurs données par la littérature [22]. L'échantillon HO2, qui contient une teneur en HMX plus élevée, possède également des vitesses de détonation plus grandes, ce qui est cohérent avec les proportions d'explosifs dans chaque échantillon. Les différences entre les vitesses des deux échantillons sont faibles : aussi, dans ces tests, la proportion d'ONTA ne semble pas avoir un effet important.

Les incertitudes de mesures ont été estimées en prenant une erreur de lecture de deux pixels en raison du caractère non-plan du front d'onde. Les données du constructeur de la caméra ultra-rapide ainsi qu'une vérification expérimentale ont permis de négliger la composante temporelle de ces incertitudes.

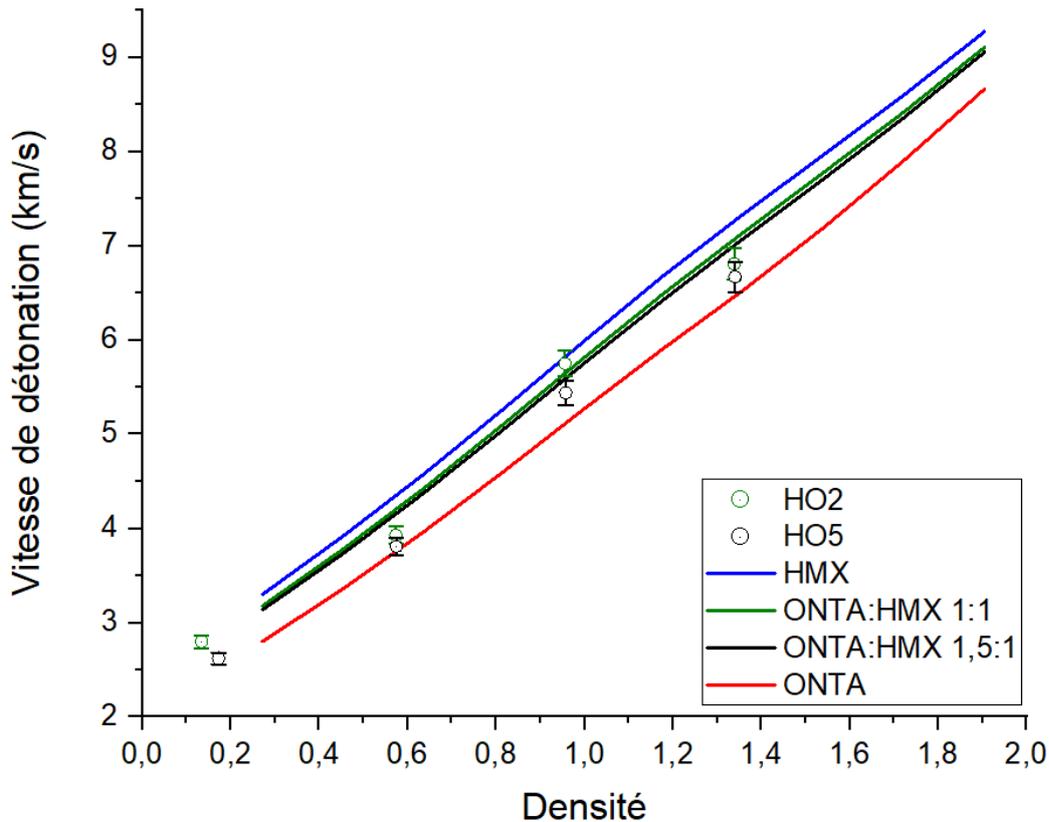


Figure 24 : Comparaison des vitesses expérimentales avec les vitesses calculées par le code SIAME

c) *Considérations sur le diamètre critique de détonation*

Le diamètre critique est défini comme étant le diamètre minimum d'une charge pour lequel une détonation peut se propager. Il est dépendant, entre autres, de la densité du matériau et de la taille des particules. [22]

Les tests de détonation réalisés sur les matériaux HO2 et HO5 ont montré que la détonation se propageait à vitesse constante sur toute la longueur de la charge, quelle que soit sa densité. Autrement dit, toutes les charges étudiées avaient un diamètre critique inférieur à 3 mm. Ce résultat est remarquable, puisque les compositions à base d'ONTA ont d'ordinaire des diamètres critiques bien plus grands. A titre de comparaison, l'ONTA de classe 1, composé de particules ayant une taille moyenne de 450  $\mu\text{m}$ , possède un diamètre critique de 16 mm à une densité de 1,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; la composition ONTA:HMX:PBHT 72:12:16 a, quant à elle, un diamètre critique de 80 mm. [25], [26], [27]

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Comme le HMX a un diamètre critique inférieur à celui de l'ONTA, un échantillon comportant uniquement du HMX aura un diamètre critique inférieur à celui d'un mélange ONTA/HMX. Ainsi, en utilisant les travaux de Kotomin *et al.* [28], [29], il est possible d'estimer une valeur basse pour les diamètres critiques des matériaux HMX@ONTA, en les supposant que le cœur et sphérique est entièrement composé de la totalité du HMX du matériau et, et en calculant leur surface spécifique avec l'équation suivante :

$$(2) \quad S = \frac{6}{\rho\Phi}$$

$\rho$  étant la densité du matériau et  $\Phi$  le diamètre moyen des particules.

La surface spécifique  $S$  est ensuite utilisée pour calculer le diamètre critique du matériau à sa DTM  $d_{100}$ , en utilisant l'équation suivante :

$$(3) \quad d_{100} = 0.38 \left( \frac{S}{S_1} \right)^{-0.64}$$

$S$  : surface spécifique de l'explosif,

$S_1$  : surface spécifique de l'explosif prise égale à 1 m<sup>2</sup>/g, en tant que facteur d'adimensionnement

Les coefficients 0,38 et 0,64 propres au HMX sont donnés par Kotomin *et al.* [29]

Le coefficient 0,38 correspond au diamètre critique en mm à la DTM ( $d_{100}$ ) d'un échantillon de HMX avec une surface spécifique de 1 m<sup>2</sup>/g.

Enfin, grâce à cette valeur, on peut estimer le diamètre critique minimal des matériaux étudiés à leurs densités,  $d_\rho$ , en utilisant l'équation suivante :

$$(4) \quad d_\rho = d_{100} * 10^{1.14 \left( 1 - \frac{\rho}{DMT} \right)}$$

Les valeurs de diamètre critique calculées de cette manière sont présentées dans le Tableau 7. Le diamètre du cœur du HMX est déterminé à l'aide de la composition massique du matériau et des masses volumiques de l'ONTA (1,93 g.cm<sup>-3</sup>) et du  $\delta$ -HMX (1,78 g.cm<sup>-3</sup>).

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Tableau 7 : Surfaces spécifiques, diamètres critique à la DTM et diamètres critiques minimaux des matériaux HO2 et HO5

Echantillon	Diamètre (nm)	Diamètre du cœur de HMX (nm)	Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)	d <sub>100</sub> (mm)	% de la DMT	d <sub>p</sub> (mm)
HO2	209	184	1,8x10 <sup>5</sup>	0,06	7	0,68
					30	0,37
					50	0,22
					70	0,13
HO5	250	210	1,6x10 <sup>5</sup>	0,07	9	0,71
					30	0,41
					50	0,24
					70	0,14

Les valeurs de diamètres critiques des matériaux HO2 et HO5 sont donc comprises entre les valeurs présentées dans le Tableau 6 et 3 mm. L'important abaissement du diamètre critique de l'ONTA obtenu en l'associant à du HMX, permet d'envisager de l'utiliser dans de nouvelles applications.

### III. Structure ONTA@HMX

L'étude de compositions à base d'ONTA et de HMX a été poursuivie en essayant de produire des particules ayant une morphologie cœur-coquille inversée par rapport au premier matériau étudié (HMX@ONTA), dans laquelle l'ONTA constitue le cœur et le HMX la coquille (ONTA@HMX).

#### 1) Formulation des échantillons

En premier lieu, il faut disposer d'un solvant dans lequel le HMX est plus soluble que l'ONTA. L'acétonitrile satisfait ce critère, et possède en outre un point d'ébullition (82°C) qui permet de l'utiliser comme solvant en SFE.

Deux matériaux, de composition ONTA:HMX équimolaire analogue à celle du matériau HO2, ont été produits par le procédé SFE, en utilisant des solutions contenant une masse totale d'explosif de 1 g dissoute dans 500 mL de solvant. Les conditions expérimentales dans lesquels ces deux échantillons ont été produits sont résumées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Compositions et conditions de production des différents échantillons ONTA@HMX

<b>Echantillon</b>	<b>Solvant</b>	<b>Ratio molaire ONTA:HMX</b>	<b>Ratio massique ONTA:HMX</b>	<b>Température de buse (°C)</b>	<b>Pression (bar)</b>
OH1	ACN	1:1	31:69	110	35
OH2	ACN	1:1	31:69	160	45

### 2) Caractérisation morphologique des structures ONTA@HMX

De la même manière que précédemment, les échantillons produits ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage, par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman.

#### *a) Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Les clichés MEB du matériau OH1 et la distribution en taille des particules correspondante sont présentés à la Figure 25A et 25C. On remarque que la surface des particules composant le matériau OH1 est plus lisse que celle des particules constituant le matériau HO1 (Figure 2). On constate que les particules ont également une forme plus arrondie, ce qui indique que le HMX est plutôt localisé à l'extérieur qu'au cœur des particules. Toutefois, on peut observer un nombre non négligeable de particules de forme anguleuse, ce qui montre que l'ONTA n'est pas totalement recouvert par le HMX. Les particules observées sont de taille submicrométrique, avec une moyenne de 376 nm ; quelques spécimens sont de tailles supérieures au micron. Comme cela était le cas pour le matériau HO1, la taille des particules du matériau OH1 est assez grande pour un produit élaboré par SFE. Pour cette raison, le matériau OH2 a été élaboré en utilisant une pression d'injection et une température de buse plus élevées, afin de limiter la croissance (et donc la taille) des particules.

L'observation au MEB du matériau OH2 (Figure 25B) montre qu'il est formé de particules assemblées en agrégats de forme sphérique. La surface de ces agrégats n'est pas lisse ; la rugosité est formée par un grand nombre de petites particules qui ont une morphologie différente de celle des particules d'ONTA. Cela pourrait indiquer qu'elles sont formées d'un cœur d'ONTA enrobé de HMX. La taille moyenne des particules élémentaires avoisine 190 nm, et aucune d'entre elles n'est supérieure au micron.

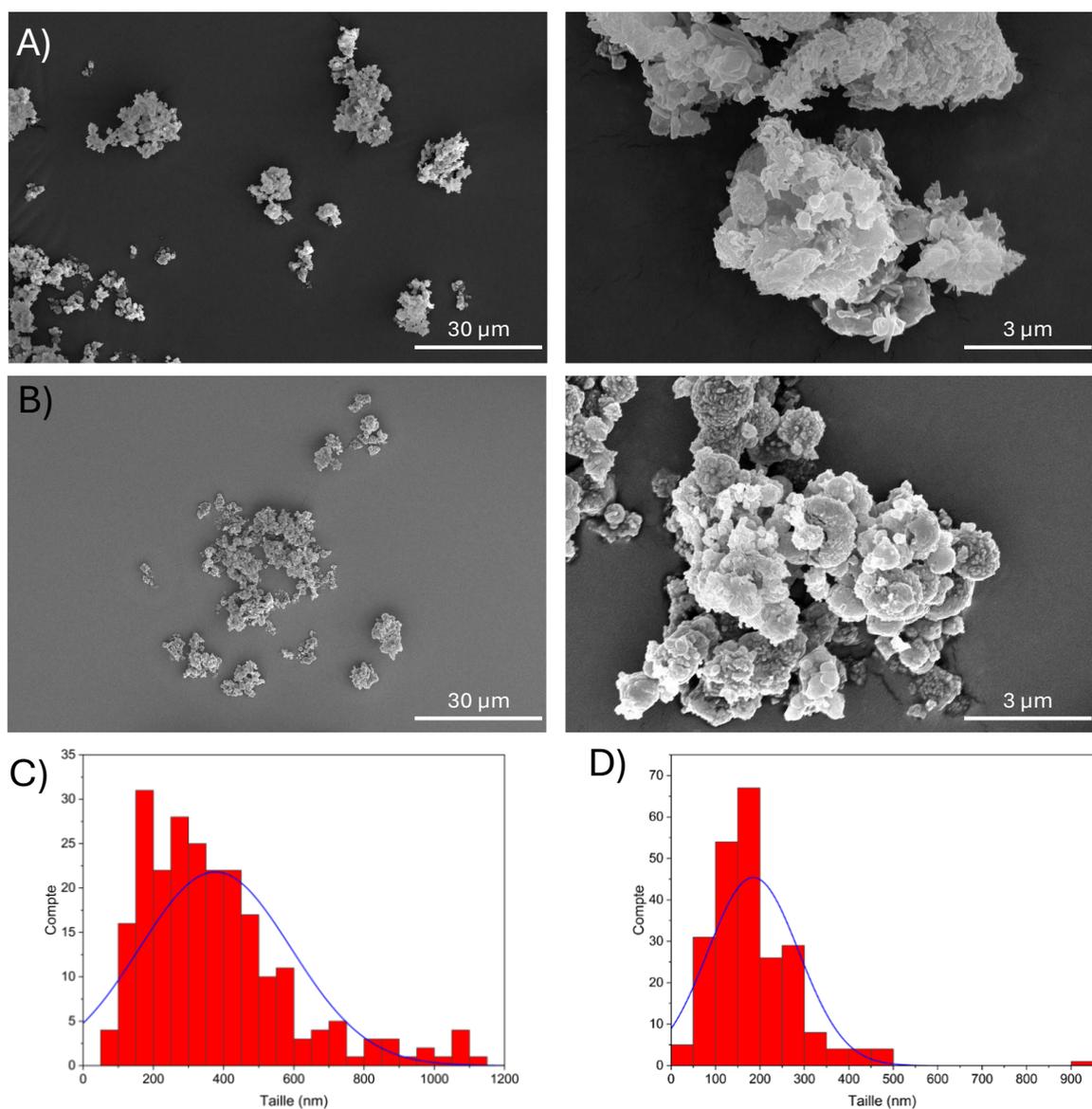


Figure 25: Images MEB des échantillons OH1 A) et OH2 B) et distribution de taille des particules du matériau OH1 C) et OH2 D).

b) Diffraction des rayons X (DRX)

La première partie de cette étude a porté sur la caractérisation par DRX de l'ONTA et du HMX élaborés par le procédé SFE à partir de solutions de ces explosifs dans l'acétonitrile. Les diffractogrammes obtenus ont été comparés à ceux des produits commerciaux (Figure 26). Le diffractogramme du HMX obtenu par le procédé SFE à partir d'une solution dans l'acétonitrile correspond à la phase  $\delta$  de cet explosif (carte PDF 00-44-1622 du  $\delta$ -HMX), alors que le HMX utilisé comme précurseur est sous la forme cristalline  $\beta$ .

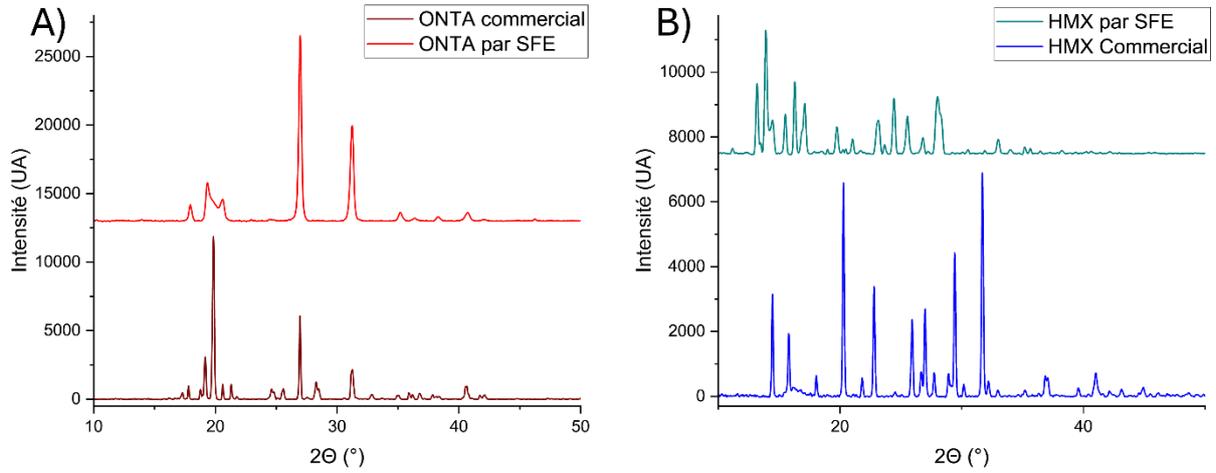


Figure 26 : Diffractogrammes de l'ONTA commercial et de l'ONTA élaboré par SFE à partir d'une solution dans l'ACN A) et du HMX commercial et du HMX élaboré par SFE à partir d'une solution dans l'ACN B)

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux OH1 et OH2 (Figure 26) sont similaires entre eux. Les pics ont été indexés avec les cartes PDF 00-054-1529 (ONTA) et 00-44-1622 ( $\delta$ -HMX). La formule de Scherrer (Equation 1) a également été utilisée pour calculer les tailles de cristallites de l'ONTA et du HMX dans les matériaux OH1 et OH2 (Tableau 8). La taille des cristallites d'explosif (20 – 30 nm) est nettement plus petite que celles des particules observées, ce qui montre que ces dernières sont polycristallines. D'autre part, on remarque que les cristallites d'ONTA ont une plus petite taille que ceux de HMX. La présence de HMX lors de la recristallisation de l'ONTA pourrait, par encombrement, empêcher la croissance des cristallites d'ONTA.

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

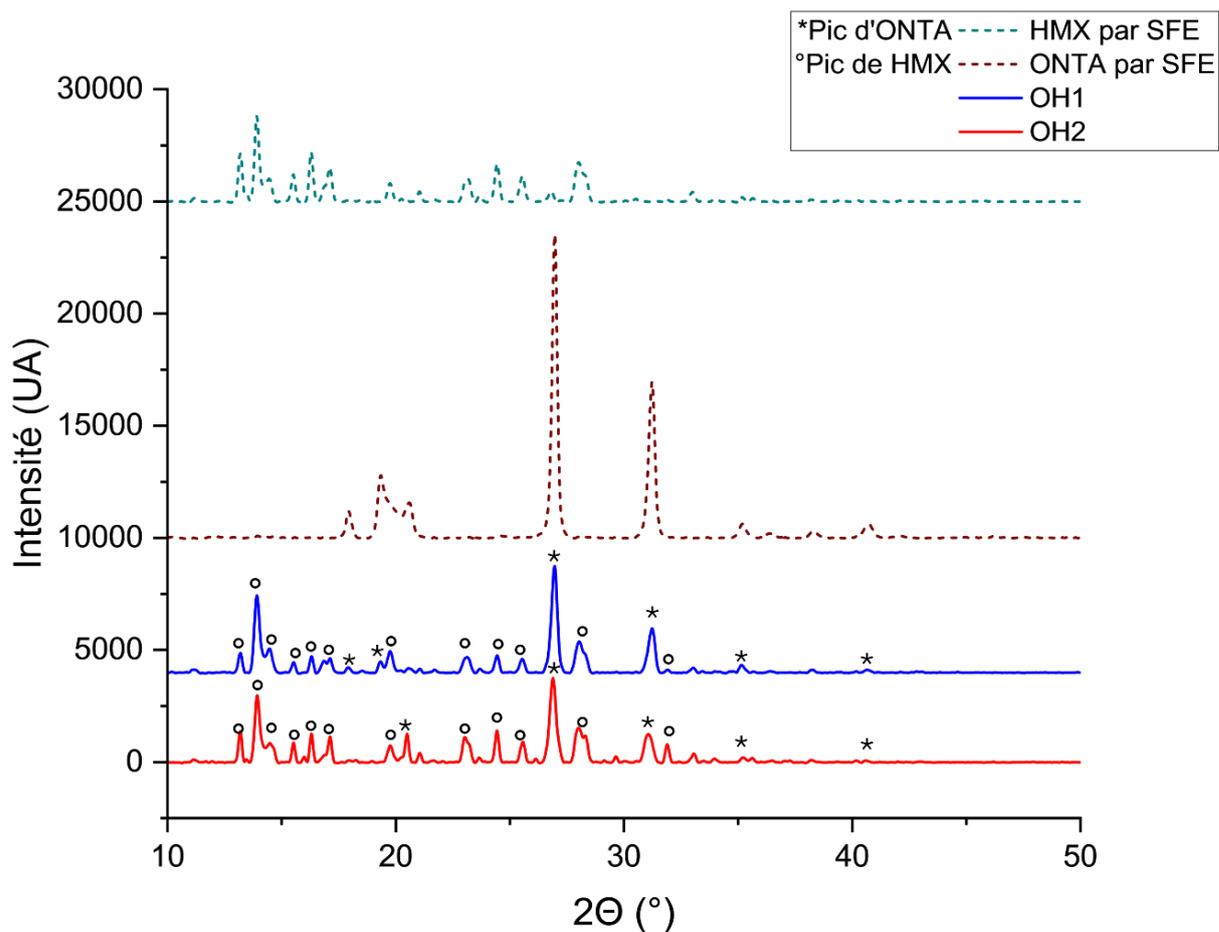


Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons OH1 et OH2 et de leur précurseurs submicronisés par SFE

Tableau 9 : Tailles des cristallites des matériaux OH1 et OH2, positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics analysés.

Echantillon	Pic	Largeur à mi-hauteur		2θ (°)	Taille (Å)
		°	Radians		
OH1	ONTA	0.332	5.79E-03	31.24	249
	HMX	0.271	4.72E-03	13.92	296
OH2	ONTA	0.406	7.08E-03	31.07	203
	HMX	0.270	4.72E-03	13.92	296

Les diffractogrammes montrés sur la Figure 27 représentent ceux des échantillons OH1, OH2, et ceux des précurseurs après traitement SFE. Aucun nouveau pic ou décalage de pic n'a pu être constaté : les échantillons contiennent bien seulement du HMX, de l'ONTA et aucune autre espèce cristalline. L'indexation des pics a été faite avec les mêmes cartes PDF 00-054-1529 (ONTA) et 00-44-1622 ( $\delta$ -HMX) que précédemment.

### *c) Spectroscopie Raman*

Les matériaux OH1 et OH2 ont été analysés par spectroscopie Raman. Les pics caractéristiques des précurseurs sont les mêmes que précédemment :  $950\text{ cm}^{-1}$  pour le HMX et  $1590\text{ cm}^{-1}$  pour l'ONTA. Les cartes Raman de l'échantillon OH1 sont présentées en Figure 28. Hormis sur la particule cerclée en jaune, il est difficile de distinguer le HMX sur les bords des particules d'ONTA. Les particules observées sont formées par l'agrégation de petits domaines des deux explosifs Il n'est donc pas possible ici de conclure à un enrobage de l'ONTA par le HMX.

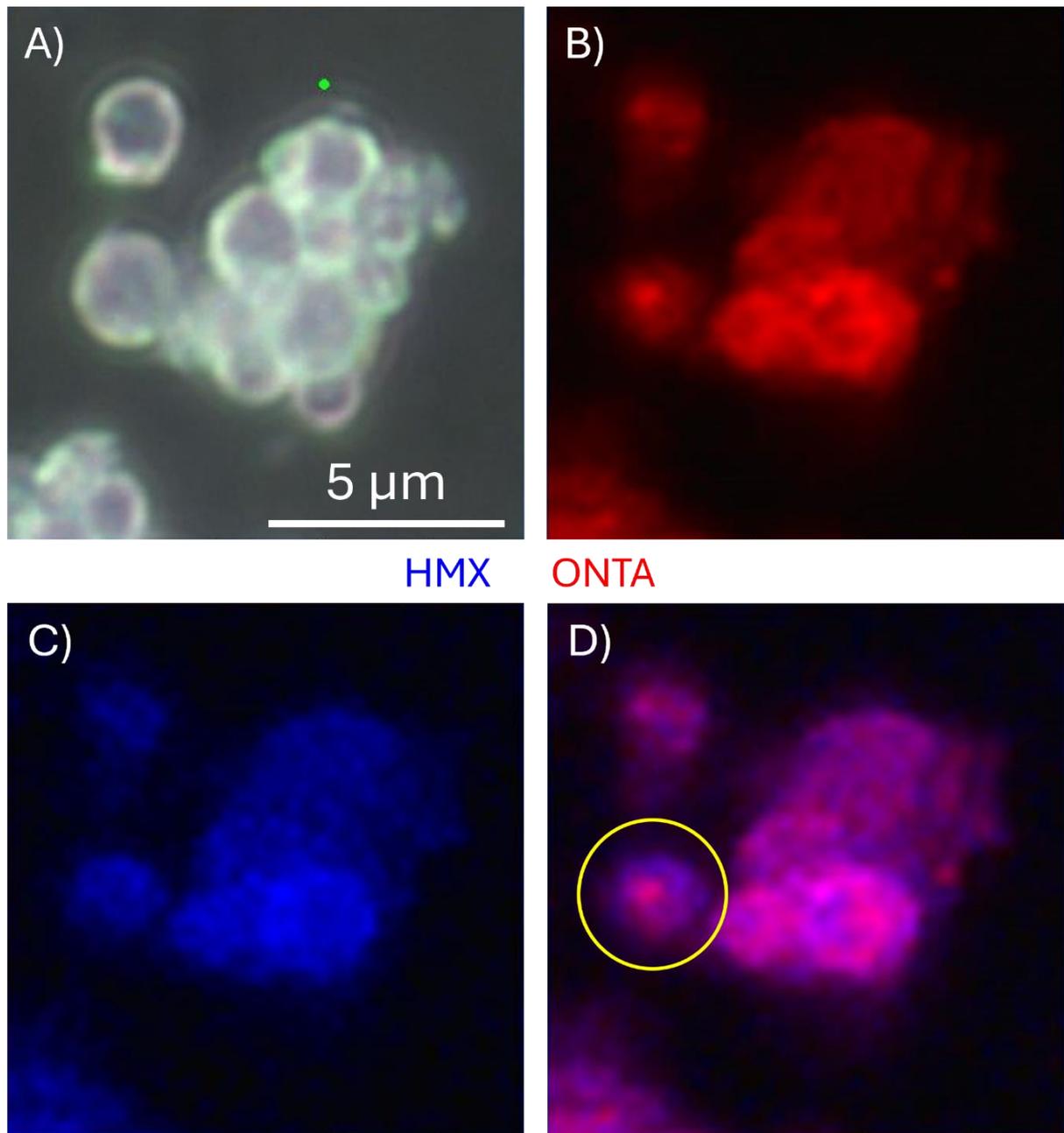


Figure 28 : Cartes Raman de l'échantillon OH1. Image naturelle A) ; représentation du signal de l'ONTA B) ;  
représentation du signal du HMX C) ; représentation combinée des deux signaux D)

La Figure 29 représente les cartes Raman du dernier échantillon, OH2. Cette fois-ci, même si certaines particules apparaissent en violet et sont donc composées de cristallites des deux explosifs, beaucoup de particules sont totalement bleues. Ceci indique qu'une partie des particules de HMX ne recristallisent pas autour des particules d'ONTA comme prévu, mais de manière indépendante.

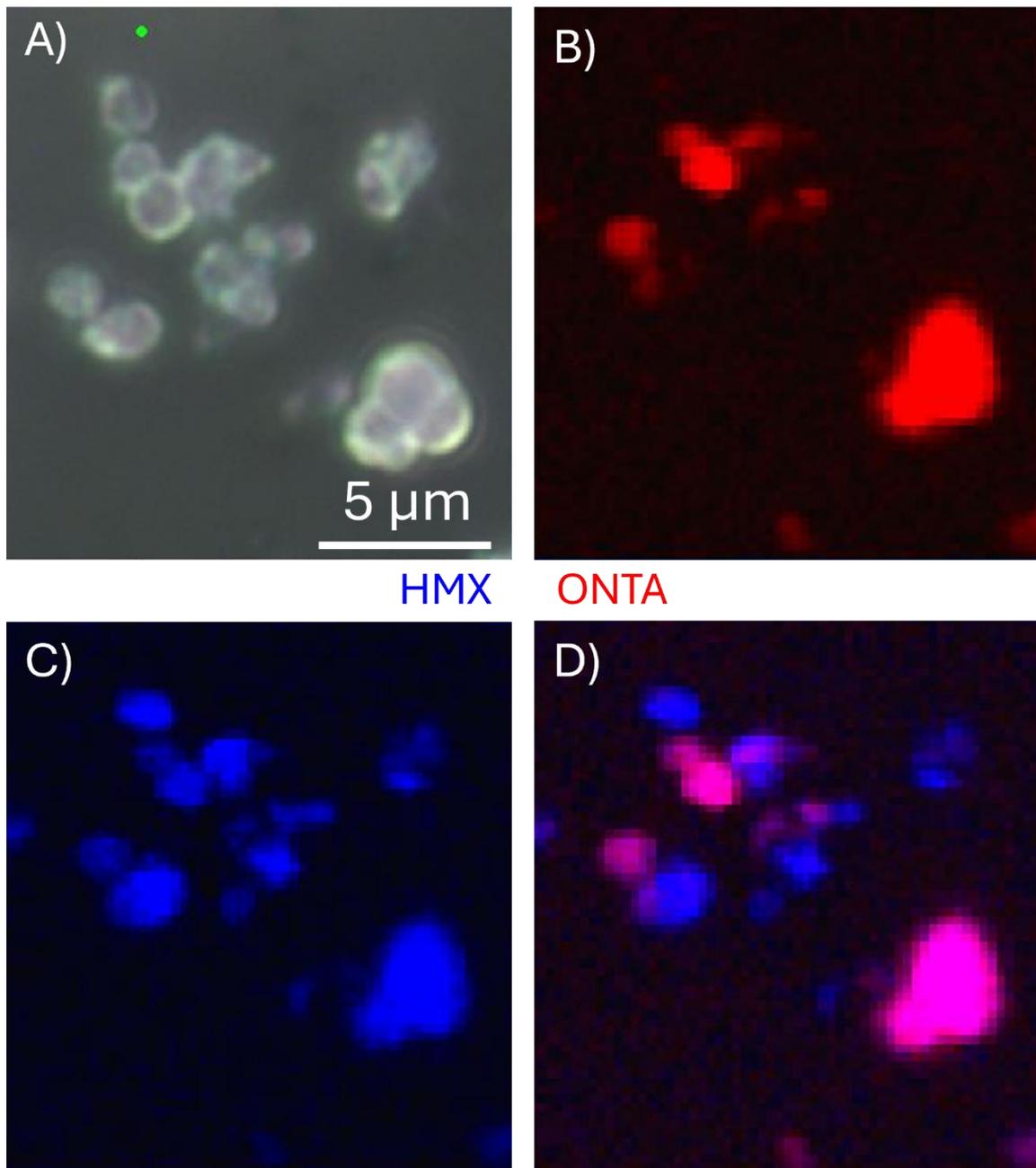


Figure 29 : Cartes Raman de l'échantillon OH2. Image naturelle A) ; représentation du signal de l'ONTA B) ; représentation du signal du HMX C) ; représentation combinée des deux signaux D)

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la différence de solubilité des deux explosifs dans l'ACN n'est pas suffisante. En effet, le HMX n'est que deux fois plus soluble que l'ONTA dans l'ACN, alors que l'ONTA est plus de trente fois plus soluble que le HMX dans le THF. Ainsi, la différence de solubilité des deux précurseurs dans l'ACN ne serait pas suffisante pour induire une différence temporelle dans les recristallisations des deux molécules. Les temps d'évaporation au sein du SFE étant par essence très courts, entre 1 et 10  $\mu\text{s}$  [16], [30], la différence de solubilité doit donc être d'autant plus importante. Le HMX recristalliserait avant que l'ONTA ait fini totalement sa recristallisation. Ceci est schématisé par la Figure 30, où le produit le moins soluble est représenté en bleu et le moins soluble en rouge.

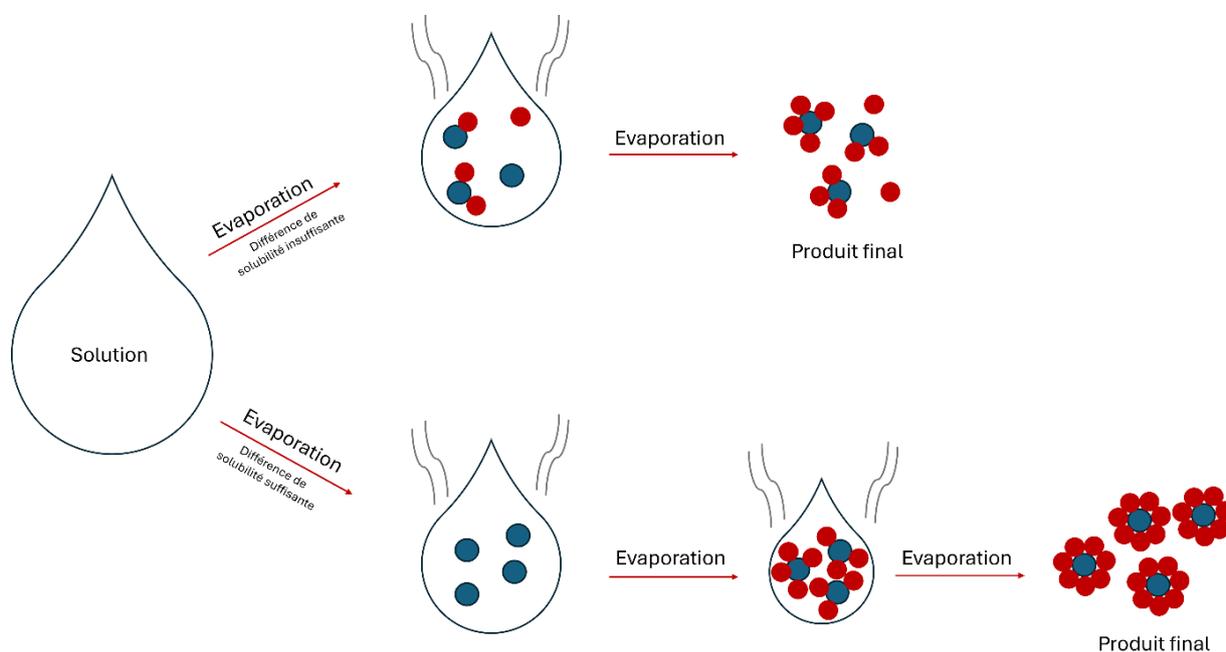


Figure 30 : Schéma des deux chemins de recristallisation par SFE. Le composé le moins soluble est représenté en bleu ; le plus soluble en rouge.

L'enrobage de l'ONTA par le HMX n'a pas donné de résultats concluants, puisque le HMX tend à partiellement recristalliser de façon indépendante. L'ONTA étant très soluble dans la plupart des solvants organiques, à l'inverse du HMX, il est peu probable de trouver un solvant dans lesquels les différences de solubilités entre ces deux explosifs soient plus importantes, tout en restant compatible avec une utilisation au SFE. Les propriétés réactives des formes OH1 et OH2 n'ont, en conséquence, pas été testées.

## IV. Formulation de structures HMX@ONTA à partir d'une dispersion

La HMX submicronisé par le procédé SFE est produit sous sa forme cristalline hexagonale  $\delta$ . Cependant, cette phase du HMX est connue pour être plus sensible que la phase monoclinique  $\beta$ . [21], [31] Aussi, bien que les structures  $\delta$ -HMX@ONTA soient moins sensibles que le  $\beta$ -HMX, il est préférable de conserver le HMX sous sa forme  $\beta$  dans les matériaux HMX@ONTA.

Un procédé original, consistant à alimenter un appareil de SFE avec une solution d'ONTA saturée en HMX et contenant des particules de HMX en suspension, a été étudié.

### 1) Formulation de la dispersion

La dispersion a été formulée en dissolvant sous agitation magnétique 1,55 g d'ONTA dans 250 mL de THF à température ambiante. Une fois l'ONTA complètement dissous, 3,45 g de  $\beta$ -HMX ont été rajoutés.

### 2) Stabilité de la dispersion

La première étape de cette recherche a consisté à vérifier que les particules de HMX restaient en suspension et ne sédimentaient pas. Pour ce faire, un appareil Turbiscan, qui permet d'analyser l'évolution de suspensions de particules en milieu liquide au cours du temps a été utilisé. Le rapport de cette analyse est présenté à la Figure 31.

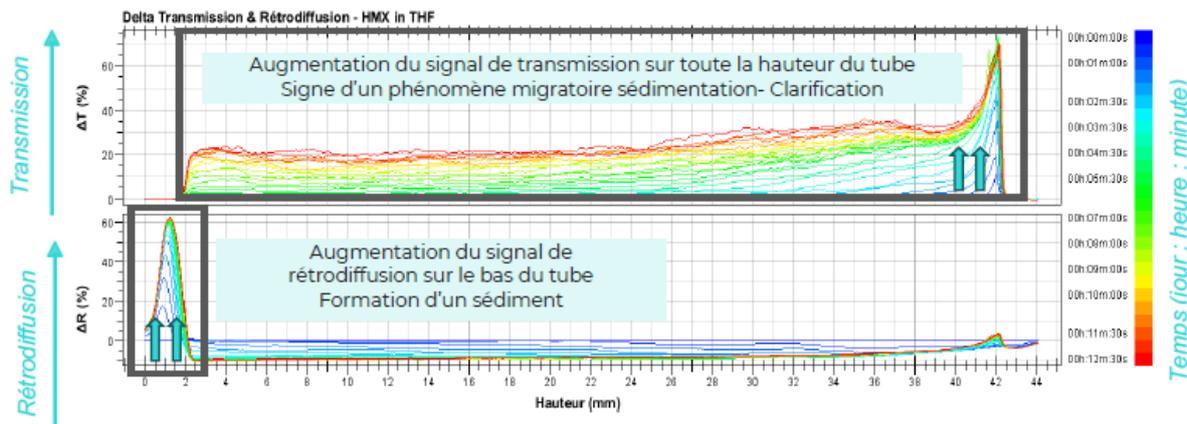


Figure 31 : Analyse au Turbiscan de la stabilité de la dispersion de HMX dans le THF.

Le signal rétrodiffusé augmente rapidement (quelques minutes) au bas du tube, prouve qu'un amas s'y forme. De plus, le signal transmis augmente sur la longueur du tube, surtout sur la partie haute, ce qui montre que la concentration en particules diminue. La dispersion n'est pas suffisamment stable pour pouvoir être utilisée dans un appareil de SFE, car la durée d'atomisation est d'au-moins vingt minutes.

Deux solutions pourraient être envisagées pour maintenir les particules en suspension : l'agitation mécanique du liquide ou l'ajout d'un tensioactif. La première méthode a été préférée à la seconde qui conduirait à un produit de moindre pureté ; elle a été mise en œuvre par l'agitation d'un barreau aimanté placé au fond du réservoir.

### 3) Analyses de la structure HMX@ONTA élaborée en atomisant une dispersion

L'observation d'une quantité notable de HMX au fond du réservoir d'alimentation de l'appareil de SFE, montre qu'une proportion importante de l'explosif sédimente au cours de l'expérience. Ce problème découle, ou se trouve accentué, par la forme du réservoir, qui comporte d'un double fond piégeant le produit en suspension.

a) Diffraction des rayons X (DRX)

Le matériau élaboré selon ce procédé a été caractérisé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu a été comparé à ceux du HMX commercial et de l'ONTA élaboré par le procédé SFE à partir d'une solution dans le THF (Figure 32). Comme cela était attendu, on remarque que les pics d'ONTA sont plus intenses que ceux du HMX qui est présent à faible teneur dans le matériau. Les pics ont été indexés avec les cartes PDF 00-054-1529 pour l'ONTA et PDF 00-042-1768 pour le HMX (forme  $\beta$ ). La différence notable entre le diffractogramme du matériau produit avec les diffractogrammes des précurseurs vient du pic du HMX aux alentours de 15°, qui apparaît dédoublé le diffractogramme dans l'échantillon. Ce dédoublement provient probablement de la présence d'une faible quantité de  $\delta$ -HMX, provenant du HMX en solution.

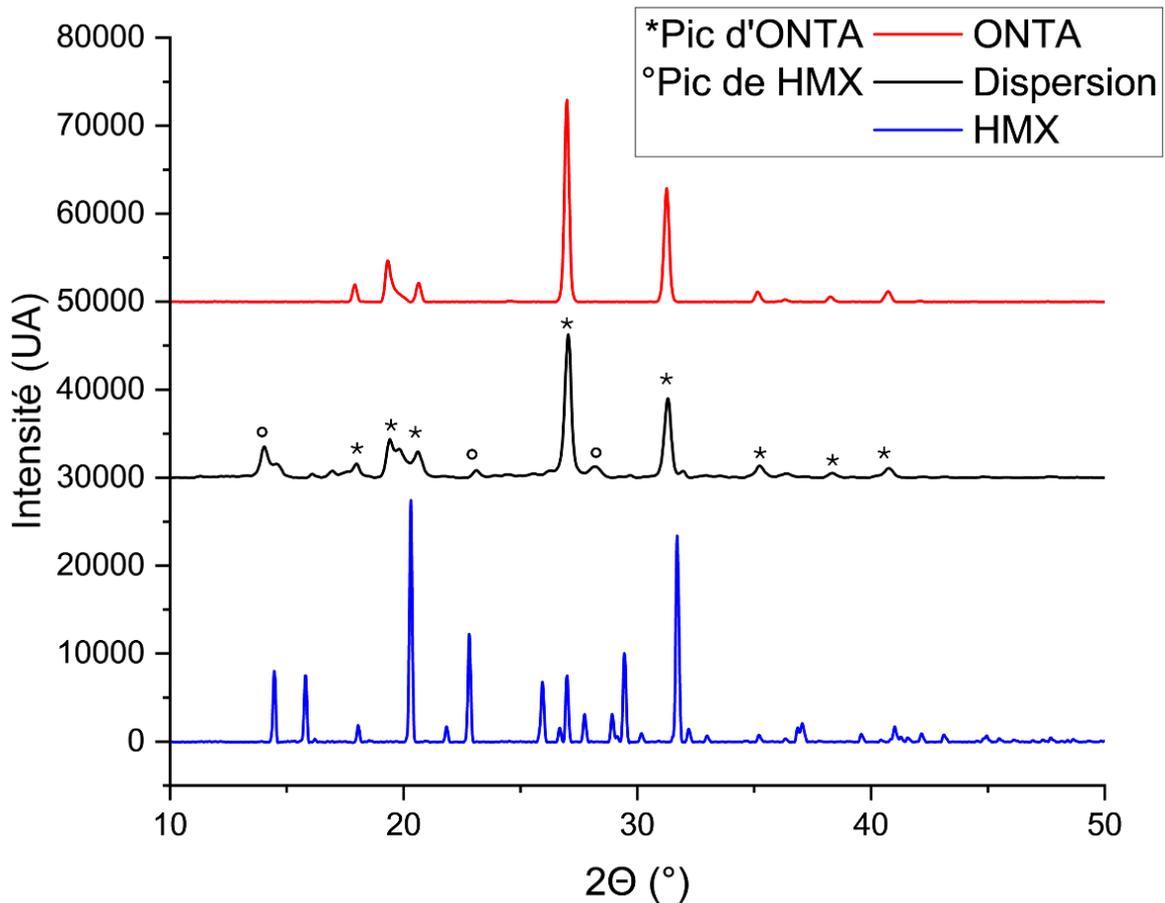


Figure 32 : Diffractogrammes du matériau HMX@ONTA produit à partir d'une dispersion, du HMX commercial et de l'ONTA élaboré à partir d'une solution dans le THF

## Chapitre 4 : Formulation de structures cœur-coquille

### b) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a également été utilisée pour analyser le produit formulé à partir d'une dispersion. Les signaux témoins sont les mêmes que pour les parties précédentes :  $950\text{ cm}^{-1}$  pour le HMX et  $1590\text{ cm}^{-1}$  pour l'ONTA. Comme l'on pouvait s'y attendre, on observe d'une faible quantité de HMX au cœur d'une importante quantité d'ONTA (Figure 33). En d'autres termes, le mélange contient peu de HMX. Il est probable que le HMX observé provienne de la fraction de cet explosif dissoute dans la solution, et non de celle qui s'y trouve dispersée.

Ces résultats, qui ont été obtenus en fin de thèse, n'ont pas pu être approfondis. En revanche, il est probable qu'avec un peu d'optimisation, des réservoirs du SFE notamment, elle puisse donner des structures prometteuses.

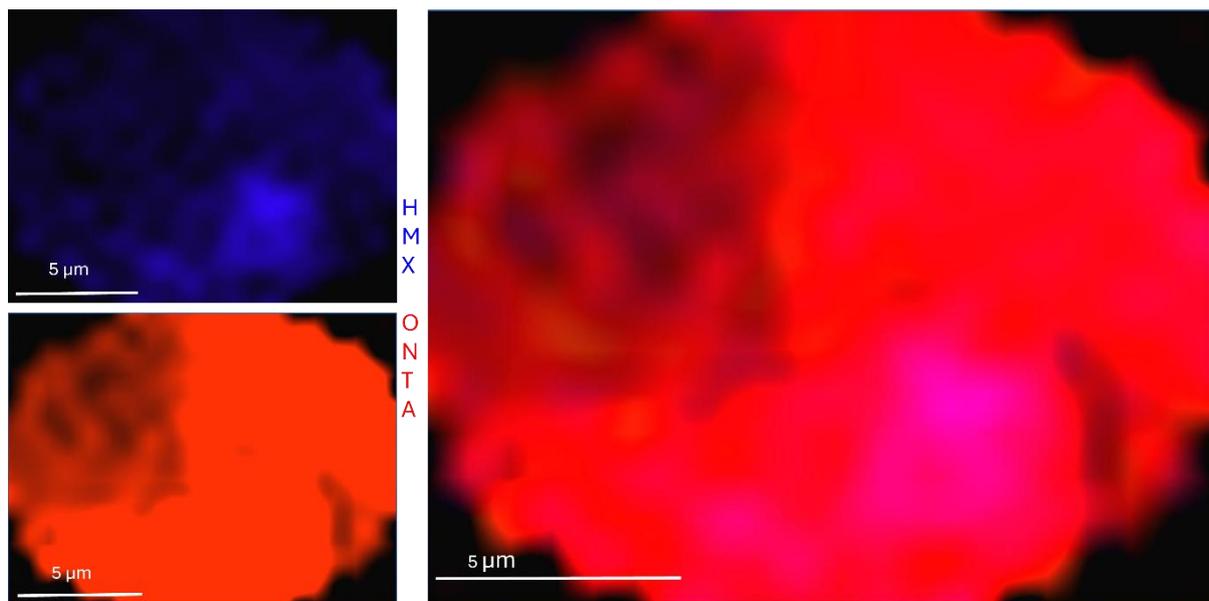


Figure 33 : Cartes Raman du matériau HMX@ONTA élaboré à partir d'une dispersion

## Conclusion

En conclusion, cette étude a montré, qu'à la condition d'avoir un solvant adéquat, il est possible de produire des structures cœur-coquille à base d'ONTA et de HMX grâce au procédé SFE.

Les structures HMX@ONTA ont pu être produites à l'aide du procédé SFE et caractérisées. Les sensibilités aux différentes sollicitations de ces structures ont été mesurées. Les valeurs de sensibilités à l'impact et à la décharge électro-statique sont similaires pour l'ensemble des structures, et ont des valeurs intermédiaires comparées à celles des précurseurs. Pour la sensibilité à la friction, la présence d'ONTA sensibilise le mélange. Les vitesses de détonation de certaines de ces structures ont été mesurées, et concordent avec les prédictions faites par le calcul. A la même densité, les structures étudiées détonent à des vitesses supérieures à celle de l'ONTA. De plus, le fait qu'elles détonent y compris à l'état de poudres libres dans un tube de 3 mm de diamètre montre que les diamètres critiques des matériaux sont très petits pour des compositions à base d'ONTA, ce qui ouvre un grand champ d'applications potentielles.

En revanche, l'élaboration de ses structures se fait au prix de la transition du HMX de sa phase  $\beta$  vers sa phase  $\delta$ , plus sensible. Ceci pourrait être évité en produisant les échantillons à partir d'une dispersion de HMX, mais cette technique demande encore de l'optimisation.

En parallèle, les structures ONTA@HMX n'ont pas pu être élaborées par SFE. Ce résultat montre l'influence du solvant sur le produit final obtenu par le procédé SFE. Dans le but d'élaborer des structures cœur-coquille, la différence de solubilité des deux précurseurs dans le solvant doit être suffisante pour permettre des recristallisations différées.

## Bibliographie

- [1] A. K. Nandi, M. Ghosh, V. B. Sutar, et R. K. Pandey, « Surface Coating of Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) Crystals with the Insensitive High Explosive 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) », *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, vol. 9, n° 2, p. 119-130, 2012.
- [2] B. Huang *et al.*, « Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, n° 4, p. 1349-1357, juill. 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.010.
- [3] Z. Wang, X. Guo, F. Wu, et T. Yan, « Preparation of HMX/TATB Composite Particles Using a Mechanochemical Approach », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 41, n° 2, p. 327-333, avr. 2016, doi: 10.1002/prep.201500136.
- [4] Z. Ma *et al.*, « Facile, continuous and large-scale production of core-shell HMX@TATB composites with superior mechanical properties by a spray-drying process », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 27, p. 21042-21049, 2015, doi: 10.1039/C4RA16527F.
- [5] G. Yang et F. Nie, « Preparation and characterization of core/shell structure of HMX/NTO composite particles », *Sci. Technol. Energ. Mater.*, vol. 67, n° 2, p. 77-81, 2006.
- [6] K.-J. Kim et H.-S. Kim, « Agglomeration of NTO on the surface of HMX particles in water-NMP solvent », *Cryst. Res. Technol.*, n° 1, 2008.
- [7] K.-J. Kim et H.-S. Kim, « Coating of Energetic Materials using Crystallization », *Chem. Eng. Technol.*, n° 8, 2005.
- [8] V. Pichot, « Further innovative results in core-shell structure understanding and their applications », Saint-Louis, France, 18 mars 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/hal-03731329>
- [9] M. Guillevic, V. Pichot, P. Fioux, F. Schnell, et D. Spitzer, « Nanodiamond-based energetic core-shell composites: The route towards safer materials », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 93, p. 150-158, mars 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.02.006.
- [10] J.-B. Coty, C. Martin, I. Telò, et D. Spitzer, « Use of Spray Flash Evaporation (SFE) technology to improve dissolution of poorly soluble drugs: Case study on furosemide nanocrystals », *Int. J. Pharm.*, vol. 589, p. 119827, nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijpharm.2020.119827.
- [11] M. W. Smith et M. D. Cliff, « NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review », Australian Department of Defence, DSTO-TR-0796, juin 1999.
- [12] M. E. Sitzmann, S. C. Foti, et C. C. Misener, « Solubilities of High Explosives: Removal of High Explosive Fillers from Munitions by Chemical Dissolution », NAVAL ORDNANCE LAB WHITE OAK MD, AD0773078, nov. 1973.
- [13] G. Lan *et al.*, « Measurement and Correlation of Solubilities of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) in 10 Pure Solvents and 3 Binary Solvents from 278.15 to 328.15 K », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 66, p. 3897-3910, 2021.
- [14] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumunzer, et M. R. Schaefer, « Continuous engineering of nanocrystals for medical and energetic applications », *Sci. Rep.*, vol. 6575, n° 4, 2014.
- [15] C. Martin, « New high energetic nanocomposite », présenté à Réunions d'axes, Institut de recherches Franco-allemand de Saint-Louis, 14 mars 2019.
- [16] M. Vince, « Analyses in situ et approche paramétrique du procédé Spray Flash Evaporation pour l'élaboration d'hexolites », Université de Strasbourg, Saint-Louis, France, 2024.
- [17] K. Lee et R. Gilardi, « NTO Polymorphs », *MRS Online Proc. Libr.*, vol.

296, n° 1, p. 237-242, déc. 1992, doi: 10.1557/PROC-296-237.

[18] P. C. Myint et A. L. N. Iii, « Thermodynamics of HMX Polymorphs and HMX/RDX Mixtures ».

[19] P. Scherrer, « Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen », *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.*, vol. 1918, p. 98-100, 1918.

[20] P. D. Peterson, Y. Lee, D. S. Moore, R. J. Scharff, et G. R. Avilucea, « The evolution of sensitivity in HMX-based explosives during the reversion from delta to beta phase », *AIP Conf. Proc.*, vol. 955, p. 987-990, 2007, doi: 10.1063/1.2833297.

[21] M. Herrmann, W. Engel, et N. Eisenreich, « Thermal analysis of the phases of HMX using X-ray diffraction », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 204, n° 1-2, p. 121-128, 1993, doi: 10.1524/zkri.1993.204.12.121.

[22] R. Meyer, J. Köhler, et A. Homburg, *Explosives*, 6th, completely rev. ed éd. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

[23] D. Price, « The Detonation Velocity-Loading Density Relation for Selected Explosives and Mixtures of Explosives », Naval Surface Weapons Center, USA, ADA121975, août 1982.

[24] A. Osmont, M. Genetier, et G. Baudin, « Ability of thermochemical calculation to treat organic peroxides », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1979, n° 1, p. 150030, juill. 2018, doi: 10.1063/1.5044986.

[25] S. Cudzilo et W. A. Trzcinski, « A study on detonation characteristics of pressed NTO », *J. Energ. Mater.*, vol. 19, n° 1, p. 1-21, janv. 2001, doi: 10.1080/07370650108219390.

[26] P. Gimenez, P. Chabin, J. Mala, et C. Spyckerelle, « An extensive experimental study of pressed NTO », *10th Int. Detonation Symp.*, p. 276-283, juill. 1993.

[27] G. Baudin, C. Le Gallic, F. Davoine, et P. Bouinot, « Experimental Method to

Determine the Detonation Characteristics of a Very Non-Ideal High Explosive », *AIP Conf. Proc.*, vol. 845, n° 1, p. 940-943, juill. 2006, doi: 10.1063/1.2263476.

[28] A. A. Kotomin *et al.*, « Regulation of detonation ability of explosive materials used in spacecraft separation systems », *Sol. Syst. Res.*, vol. 46, n° 7, p. 511-518, déc. 2012, doi: 10.1134/S0038094612070155.

[29] A. A. Kotomin, S. A. Dushenok, A. S. Kozlov, et M. A. Ilyushin, « Detonation ability and detonation velocity of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene », *Russ. J. Phys. Chem. B*, vol. 11, n° 3, p. 470-472, mai 2017, doi: 10.1134/S1990793117030198.

[30] E. Lobry, J.-E. Berthe, et D. Spitzer, « Spray flash evaporation SFE process: Identification of the driving parameters on evaporation to tune particle size and morphology », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 231, p. 116307, févr. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2020.116307.

[31] Y. Kohno, K. Maekawa, T. Tsuchioka, T. Hashizume, et A. Imamura, « A relationship between the impact sensitivity and the electronic structures for the unique N<sub>2</sub>N bond in the HMX polymorphs », *Combust. Flame*, vol. 96, n° 4, p. 343-350, mars 1994, doi: 10.1016/0010-2180(94)90103-1.



## Conclusion générale

Les recherches réalisées dans le cadre de cette thèse ont porté sur l'étude de voies de formulation non traditionnelles visant à combiner les propriétés de l'ONTA, explosif moyennement puissant mais peu sensible, avec celle du HMX, explosif puissant mais assez sensible : la cocrystallisation et l'élaboration de structures cœur-coquille.

En premier lieu, les solubilités des deux explosifs dans différents solvants et mélanges de solvants ont été étudiées. Trois solvants intéressants ont été identifiés : l'acétone, le tétrahydrofurane, et l'acétonitrile. Le premier permet la dissolution des deux explosifs, le deuxième dissout préférentiellement l'ONTA, et le dernier le HMX. Des mélanges de ces deux derniers solvants, ainsi que l'acétone ont été utilisés pour dissoudre les explosifs dans l'optique d'induire leur cocrystallisation par le procédé SFE. L'analyse des structures produites au cours de ces expériences a révélé que les deux molécules recristallisent séparément sans former de cocrystal. Pour tenter de provoquer la nucléation conjointe et localisée des explosifs, des nanoparticules d'aluminium ont été dispersées dans le mélange à nébuliser. L'analyse de la structure produite au cours de cette expérience a montré qu'il n'y avait pas de structures cocrystalline dans le produit élaboré. Une autre méthode de recristallisation par l'ajout d'un antisolvant, le chloroforme, a été envisagée, suivant un protocole rapporté dans la littérature. Les analyses ont montré que seul le HMX recristallisait de cette manière. D'autres liquides, des alcanes linéaires, ont été utilisés comme antisolvants à la place du chloroforme pour induire la recristallisation des deux molécules. Dans les conditions expérimentales mises en œuvre, l'ONTA recristallisait cette fois-ci avec le HMX sans toutefois former de cocrystal.

L'élaboration d'une structure cocrystalline s'étant révélée infructueuse, une autre méthode a été envisagée. Celle-ci consiste à enrober l'un des explosifs par le second pour créer une structure cœur-coquille. Cette méthode nécessite un solvant dans lequel le matériau de cœur est moins soluble que le matériau coquille. Le THF a donc été utilisé pour élaborer les structures HMX@ONTA. Les analyses morphologiques ont montré que l'ONTA recristallisait bien en périphérie des particules de HMX. Les différentes propriétés réactives de ces structures ont été caractérisées : les seuils de sensibilité à l'impact et à la décharge électrostatique ont été relevés par rapport à ceux du HMX. De plus, les

vitesses de détonation mesurées présentent des valeurs intermédiaires à celles des précurseurs, et sont en bon accord avec les prévisions thermochimiques calculées grâce au code SIAME. Enfin, les matériaux HMX@ONTA ont montré un diamètre critique très petit (< 3 mm) pour des compositions comportant de l'ONTA. Dans un second temps, les recherches ont porté sur l'élaboration de la structure inverse ONTA@HMX en utilisant l'acétonitrile. L'acétonitrile a donc été cette fois utilisé comme solvant. Cependant, les caractérisations morphologiques ont montré que le HMX ne recristallisait pas préférentiellement en périphérie des particules d'ONTA. Ce résultat a été expliqué par une différence de solubilité insuffisante entre les deux molécules. Enfin, en raison du passage du HMX de sa phase  $\beta$  à sa phase  $\delta$  après son traitement par SFE, une approche reposant sur le spray d'une dispersion de HMX dans une solution d'ONTA a été expérimentée, dans le but de produire une structure HMX@ONTA composée de  $\beta$ -HMX. Cette technique, étudiée en fin de thèse, n'a pas produit le résultat escompté mais mériterait toutefois d'être approfondie.

Pour conclure, la structure cœur-coquille HMX@ONTA produite par SFE répond à la problématique initiale de ces travaux, à savoir allier les performances du HMX à la faible sensibilité de l'ONTA.

D'autres techniques restent à explorer : si la cocrystallisation des deux explosifs est bien possible, l'utilisation d'un mélangeur à résonance acoustique pourrait conduire à son élaboration. Concernant les structures cœur-coquilles, les travaux futurs pourraient s'intéresser à conserver la phase cristalline  $\beta$  de petites particules de HMX au sein du matériau. Ils pourraient également s'intéresser à l'ajout d'aluminium au sein du mélange, afin d'en augmenter les performances.



# Maxime BLANCHON

## Formulation par évaporation flash de spray et caractérisation de matériaux énergétiques composites

### Résumé

Cette thèse a pour objectif de formuler des matériaux composites à base de HMX, un explosif puissant mais sensible, et d'ONTA, un explosif moyennement puissant mais peu sensible, dans le but de combiner performances et sécurité.

L'association de ces deux explosifs a été étudiée en suivant deux voies principales de formulation : la cocrystallisation et l'enrobage en structure cœur-coquille, en utilisant principalement le procédé SFE (Spray Flash Evaporation), permettant d'obtenir des granulométries submicrométriques.

Des structures HMX@ONTA ont été formulées et caractérisées. Ces matériaux montrent des valeurs de seuils de sensibilité et des vitesses de détonation intermédiaires à celles des précurseurs. L'abaissement du diamètre critique des compositions leur permet de détoner, y compris en état non comprimé, dans des tubes de 3 mm de diamètre interne, ouvrant un nouveau champ d'applications potentielles.

**Mots clés : HMX, ONTA, Spray Flash Evaporation, cocrystallisation, cœur-coquille**

### Abstract

The aim of this PhD thesis is to formulate composite materials made of HMX, a powerful but sensitive explosive, and of NTO, which is less powerful, but also less sensitive, in order to combine safety and performance.

The association of these two explosives has been investigated by following two main formulation ways: cocrystallization, and core-shell structures, and by mainly using the SFE (Spray Flash Evaporation) process.

HMX@NTO structures have been produced and characterized. The values of their sensitivity thresholds, and of their detonation velocities are between the ones of their precursors. The decrease of the critical diameter enables the composition to detonate even in loose powders, in tubes with an inner diameter of 3 mm, which opens up interesting application perspectives.

**Keywords: HMX, NTO, Spray Flash Evaporation, cocrystallization, core-shell**