

REMERCIEMENTS

Cette étude effectuée au sein du groupe SNPE, a vu le jour grâce à la Division Préparation du Futur et Propulsion. Elle a été réalisée en collaboration avec le laboratoire de Chimimétrie de l'Université Claude Bernard LYON 1.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Jacques MAUCOURT et Madame Geneviève LACROIX pour m'avoir accueillie au sein du groupe S.N.P.E. pour la réalisation de cette thèse. Que Monsieur le Professeur Pierre LANTERI, Jean-yves GAUVRIT et Rémi LONGERAY du Laboratoire de Chimimétrie trouvent ici ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail et pour m'avoir conseillée avec beaucoup de bienveillance tout au long de sa réalisation. La confiance qu'ils m'ont accordé, leur patience et leur obstination ont permis à cette étude d'aboutir.

Je remercie Madame Marie-Florence GRENIER LOUSTALOT directrice du Service Central d'Analyse du CNRS de Solaize qui m'a permis d'avoir accès à des techniques analytiques de pointes et qui me fait l'honneur de participer à ce jury ; je remercie vivement Monsieur Serge ALAMERCERY qui m'a conseillé et guidé pour différentes analyses complémentaires (IR, Thermiques) réalisées à Solaize.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame GRENIER LOUSTALOT (présidente du jury), Monsieur HUVENNE (rapporteur), Madame LACROIX, Monsieur LANCELIN, Monsieur LANTERI (directeur de thèse), Monsieur RUDAZ (rapporteur), Monsieur ALAMERCERY (invité) et Monsieur LONGERAY (invité) pour avoir accepté de juger le contenu de cette thèse et de participer au jury.

Sans tous les citer, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé dans mes travaux.

Je réserve une pensée très chaleureuse à mes collègues de l'unité TCMA du Centre de Recherches du Bouchet et aux personnes du laboratoire d'analyse de SORGUES et du CNRS de SOLAIZE pour leur chaleureux accueil et leur collaboration.

Enfin et surtout, j'exprime toute ma gratitude et de grands remerciements à tous les membres de ma famille pour m'avoir permis de poursuivre mes études dans les meilleures conditions possibles.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	16
PREMIERE PARTIE : BIBLIOGRAPHIE	
SOMMAIRE	20
I - INTRODUCTION	21
1.1 - Les propergols	21
1.2 - Le CL20	23
<i>1.2.1 - Intérêt du CL20</i>	
1.2.1.1 - <u>Intérêt d'une forme cage et de la présence des groupements nitro NO₂</u>	
1.2.1.2 - <u>Le rapport coût/ performance</u>	
<i>1.2.2 - Fabrication du CL20</i>	
1.2.2.1 - <u>Les impuretés du CL20</u>	
<i>1.2.3 - Utilisation du CL20</i>	
1.3 - Propriétés et formes polymorphes du CL20	28
<i>1.3.1 - Le polymorphisme (notion et rappel)</i>	
1.3.1.1 - <u>Généralités</u>	
1.3.1.2 - <u>Méthodologie pour l'analyse du polymorphisme</u>	
1.3.1.3 - <u>Etude du polymorphisme</u>	
1.3.1.4 - <u>Cas du CL20</u>	
<i>1.3.2 - Les formes polymorphes du CL20</i>	
<i>1.3.3 - Caractéristiques des formes polymorphes du CL20</i>	
<i>1.3.4 - Etat physique</i>	
<i>1.3.5 - Prédications des propriétés physico-chimiques du CL20</i>	
<i>1.3.6 - Solubilité – compatibilité</i>	
<i>1.3.7 - Toxicité</i>	
<i>1.3.8 - Décomposition</i>	
<i>1.3.9 - Comportement pyrotechnique</i>	
1.4 - Transitions polymorphiques et diagrammes de phase du CL20	39
<i>1.4.1 - Travaux du Centre de Recherches du Bouchet</i>	
1.4.1.1 - <u>Test d'épreuve sous vide (ESV) pour connaître la stabilité d'un produit</u>	
<i>1.4.2 - Travaux publiés dans la littérature</i>	
1.5 - Conclusion	42
Références bibliographiques	46

DEUXIEME PARTIE : CARACTERISATION DES FORMES POLYMORPHES DU CL20

SOMMAIRE	54
INTRODUCTION	56
II - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	57
2.1 - Principe du MEB	57
2.2 - Application	57
2.3 - Expérimentation	57
2.3.1 - <i>Caractéristiques du M.E.B. (JEOL JSM 5300)</i>	
2.3.2 - <i>Eléments constitutifs du M.E.B. (JEOL JSM 5300)</i>	
2.3.3 - <i>Mode opératoire</i>	
2.3.3.1 - <u>Préparation de l'échantillon</u>	
2.3.4 - <i>Résultats et discussion</i>	
2.3.4.1 - <u>Forme alpha (CL2089)</u>	
2.3.4.2 - <u>Forme bêta (CL2089)</u>	
2.3.4.3 - <u>Forme gamma (CL2089)</u>	
2.3.4.4 - <u>Forme epsilon (CL2089)</u>	
2.3.4.5 - <u>Impureté pentanitree</u>	
2.4 - Conclusion	63
III - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)	64
3.1 - Principe de l'HPLC	64
3.2 - Application	65
3.3 - Expérimentation	66
3.3.1 - <i>Appareillage</i>	
3.3.2 - <i>Mode opératoire</i>	
3.3.2.1 - <u>Préparation de l'échantillon</u>	
3.3.2.2 - <u>Conditions opératoires employées</u>	
3.3.2.3 - <u>Injections</u>	
3.3.3 - <i>Résultats et discussion</i>	
3.4 - Conclusion	68
IV - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)	68
4.1 - Introduction	68
4.2 - Principe	68
4.2.1 - <i>Analyse thermique différentielle ATD</i>	

<i>(ou DTA pour Differential Thermic Analysis)</i>	
4.2.2 - <i>Analyse calorimétrique différentielle ACD</i>	
<i>(ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry)</i>	
4.3 - Comparaison DTA/DSC	72
4.4 - Traitement et exploitation des thermogrammes	72
4.5 - Applications	72
4.6 - Conclusion	73
4.7 - Expérimentation	73
4.7.1 - <i>Conditions opératoires</i>	
4.7.2 - <i>Résultats et discussion</i>	
4.8 - Conclusion	76
V - CINETIQUE THERMIQUE EN TRANSMISSION IR	76
5.1 - Principe	76
5.2 - Applications	76
5.3 - Expérimentation	76
5.3.1 - <i>Appareillage</i>	
5.3.2 - <i>Mode opératoire</i>	
5.3.2.1 - <u>Préparation de l'échantillon</u>	
5.3.2.2 - <u>Conditions opératoires</u>	
5.4 - Résultats et discussion	77
5.5 - Conclusion	84
VI - COUPLAGE ATG/IR	84
6.1 - Principe	84
6.2 - Expérimentation	85
6.2.1 - <i>Appareillage</i>	
6.2.2 - <i>Mode opératoire</i>	
6.2.2.1 - <u>Préparation de l'échantillon</u>	
6.2.2.2 - <u>Conditions opératoires</u>	
6.3 - Résultats et discussion	86
CONCLUSION	94
Références bibliographiques	98

TROISIEME PARTIE : DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE	
SOMMAIRE	102
INTRODUCTION	106
VII - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	106
7.1 - Les avantages des instruments à TF par rapport aux spectromètres dispersifs	106
7.2 - Utilisation des techniques infrarouge dans le domaine des explosifs	107
7.3 - Apport des techniques chimiométriques	110
7.3.1 - <i>Analyse de données et méthodes chimiométriques</i>	
7.3.2 - <i>L'analyse quantitative et l'apport des méthodes chimiométriques au traitement des spectres infrarouges</i>	
7.3.3 - <i>Les méthodes de prédictions quantitatives multivariées ou étalonnages (calibrations)</i>	
7.3.3.1 - <u>Régression linéaire et Méthode des moindres carrés</u>	
7.3.3.2 - <u>La régression linéaire multiple et l'analyse multicomposants</u>	
7.3.4 - <i>Les méthodes de compression de données</i>	
7.3.5 - <i>La méthode des moindres carrés partiels PLS</i>	
7.3.5.1 - <u>Le modèle</u>	
7.3.5.2 - <u>L'offre logicielle</u>	
7.3.6 - <i>Exemples d'applications de la méthode des moindres carrés partiels en analyse quantitative</i>	
CONCLUSION	123
VIII - ETUDE EXPLORATOIRE - DEMARCHE EXPERIMENTALE	124
8.1 - Domaine d'étalonnage et choix des mélanges étalons	124
8.2 - Conception de la matrice d'étalonnage	125
8.3 - Matrice d'étalonnage et plan de mélanges avec contraintes	125
8.4 - Construction de la matrice d'étalonnage à partir des points informatifs	126
8.5 - Réponses expérimentales	128
8.6 - Expérimentation	129
8.6.1 - <i>Réalisation des mélanges étalons</i>	
8.6.2 - <i>Techniques d'échantillonnage et de saisie des spectres IR</i>	
8.6.2.1 - <u>Appareillage et Logiciels d'exploitation des données</u>	
8.6.2.2 - <u>Echantillonnage</u>	
8.6.2.3 - <u>Saisie des spectres</u>	

8.7 - Exploitation des résultats	132
8.7.1 - <i>Méthodes d'analyse développées en « Externe »</i>	
8.7.1.1 - <u>Exportation et mise en forme des données spectrales</u>	
8.7.1.2 - <u>Exploitation des données spectrales</u>	
8.7.1.3 - <u>Analyse des modèles retenus</u>	
8.7.2 - <i>Méthodes d'analyse développées en « Interne » avec Turbo Quant</i>	
8.7.3 - <i>Analyse de lots industriels</i>	
8.7.3.1 - <u>Etude préliminaire</u>	
8.7.3.2 - <u>Analyse d'un échantillonnage de 14 lots industriels</u>	
8.7.3.3 - <u>Discussion des résultats pour l'analyse de la forme ε</u>	
8.7.3.4 - <u>Discussion des résultats pour l'analyse de la forme α, β et γ</u>	
8.7.4 - <i>Conclusion</i>	
IX - DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE : APPROCHE DEFINITIVE	147
9.1 - Travaux préliminaires	147
9.1.1 - <i>Analyse thermique différentielle</i>	
9.1.2 - <i>Sensibilité spectrale de la forme α</i>	
9.1.3 - <i>Influence de l'impureté pentanitree</i>	
9.1.4 - <i>Conclusion</i>	
9.2 - Mise au point d'une nouvelle technique de préparation de la pastille de KBr	152
9.2.1 - <i>Facteurs expérimentaux et réponses</i>	
9.2.2 - <i>Matrices d'expériences et plans d'expérimentations</i>	
9.2.3 - <i>Mise en œuvre de l'expérimentation</i>	
9.2.3.1 - <u>Saisie des spectres</u>	
9.2.3.2 - <u>Résultats expérimentaux</u>	
9.2.4 - <i>Exploitation des résultats</i>	
9.2.4.1 - <u>Granulométrie après broyage (Y_1)</u>	
9.2.4.2 - <u>Granulométrie après mélangeage (Y_2)</u>	
9.2.4.3 - <u>Epaisseur de la pastille et énergie du faisceau IR absorbée (Y_3 et Y_4)</u>	
9.2.5 - <i>Variabilité spectrale</i>	
9.2.6 - <i>Conclusion</i>	
9.3 - Matrice d'étalonnage et plan de mélanges avec contraintes	163
9.4 - Construction de la Matrice d'étalonnage à partir des points informatifs	164
9.5 - Réponses expérimentales	165
9.6 - Expérimentation du second plan d'expériences	166
9.6.1 - <i>Réalisation des mélanges étalons</i>	
9.6.2 - <i>Techniques d'échantillonnage et de saisie des spectres IR</i>	
9.6.2.1 - <u>Appareillage et Logiciels d'exploitation des données</u>	
9.6.2.2 - <u>Echantillonnage</u>	

9.6.2.3 - <u>Saisie des spectres</u>	
9.7 - Exploitation des résultats	169
9.7.1 - <i>Méthodes d'analyse développées en « Externe »</i>	
9.7.1.1 - <u>Exportation et mise en forme des données spectrales</u>	
9.7.1.2 - <u>Exploitation des données spectrales</u>	
9.7.1.3 - <u>Analyse des modèles retenus</u>	
9.7.2 - <i>Méthodes d'analyse développées en « Interne » avec Turbo Quant</i>	
CONCLUSION	181
X - COMPARAISON Moyen IR / Proche IR	182
10.1 - Applications	182
10.2 - Expérimentation	183
10.3 - Etalonnage	183
10.4 - Résultats et discussion	184
10.5 - Conclusion	185
XI - VALIDATION INDUSTRIELLE	187
11.1 - Analyse de lots industriels	187
11.1.1 - <i>Analyse d'un échantillonnage de 10 lots industriels</i>	
11.1.2 - <i>Discussion des résultats pour l'analyse de la forme polymorphe ε</i>	
11.1.3 - <i>Discussion des résultats pour l'analyse des formes polymorphes α, β et γ</i>	
11.1.4 - <i>Comparaison partie exploratoire plan n°1 (méthode TQ₃) et partie approche définitive plan n°2 (méthode TQ₄)</i>	
11.1.5 - <i>Conclusion</i>	
11.2 - Transfert de la méthode sur le site de production	193
11.2.1 - <i>Introduction</i>	
11.2.2 - <i>Démarche expérimentale</i>	
11.2.2.1 - <u>Domaine d'étalonnage</u>	
11.2.2.2 - <u>Construction de la matrice d'étalonnage à partir des points informatifs</u>	
11.2.3 - <i>Expérimentation</i>	
11.2.3.1 - <u>Réalisation des mélanges étalons</u>	
11.2.3.2 - <u>Techniques d'échantillonnage et saisie des spectres IR</u>	
11.2.4 - <i>Exploitation des résultats</i>	
11.2.4.1 - <u>Méthodes d'analyse développées avec QUANT⁺</u>	
11.2.4.2 - <u>Méthodes d'analyse développées avec TURBO QUANT</u>	
CONCLUSION	202

XII - SUIVI DE LA METHODE	202
12.1 - Introduction	202
12.2 - Etude exploratoire	202
12.2.1 - Discussion	
12.2.2 - Conclusion	
12.3 - Mise au point du contrôle	204
12.3.1 - Suivi de la méthode de dosage (TQ ₄)	
12.3.2 - Etude de l'origine des fluctuations	
12.3.2.1 - <u>Elaboration et réalisation de la matrice d'étalonnage sans étalon interne</u>	
12.3.2.2 - <u>Méthode d'analyse développée avec TQ sans étalon interne</u>	
12.3.2.3 - <u>Recherche d'un étalon interne</u>	
12.3.2.4 - <u>Matrice d'étalonnage avec l'étalon interne</u>	
12.3.2.5 - <u>Méthode d'analyse développée avec l'étalon interne</u>	
CONCLUSION GENERALE	222
PERSPECTIVES	224
Références bibliographiques	228
ANNEXES	238

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat CIFRE dont j'ai bénéficié, entre le laboratoire de Chimiométrie de l'Université Claude Bernard LYON 1 et le groupe SNPE, plus particulièrement le Centre de Recherches du BOUCHET (C.R.B.). Ce type de contrat permet d'établir une collaboration industrie-université et au doctorant de mieux connaître le travail en entreprise en complétant utilement sa formation universitaire.

Le groupe SNPE est un ensemble de sociétés regroupant plusieurs domaines d'activité (chimie, composés énergétiques, propulsion...). Nous avons travaillé dans le domaine des explosifs, pour l'analyse de l'HexaazahexaNitroIsoWurtzitane (ou **HNIW**), dit **CL20**, qui est une molécule énergétique de nouvelle génération de la famille des *nitramines cages*.

Le CL20, présente un polymorphisme avec quatre formes dénommées α , β , γ et ϵ . Seule la forme ϵ possède les propriétés d'usage intéressant le groupe SNPE. Bien que le procédé de synthèse soit optimisé pour obtenir sélectivement la forme ϵ , les trois autres formes peuvent être présentes et sont considérées comme des impuretés.

Le cahier des charges industriel implique la commercialisation d'un produit dont la teneur en forme ϵ soit supérieure à 95% avec estimation de la teneur des autres formes. Pour le groupe SNPE, il en résulte l'obligation de mettre en œuvre une méthode analytique de dosage du polymorphisme avec une précision correspondant aux impératifs techniques et commerciaux, en respectant une spécification pour pouvoir en garantir la pureté.

Par définition, aucune méthode chimique n'étant susceptible de différencier des formes polymorphes, seule une méthode d'analyse physique est envisageable. Des études préliminaires ont montré que la diffraction X n'étaient pas utilisables dans le contexte industriel et que la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) présentait un intérêt potentiel ; c'est ce choix qui a été fait par le groupe SNPE, dans le but d'implanter ensuite la méthode sur ses sites de production.

En s'appuyant sur ces travaux préliminaires, l'objet du présent travail est de mettre au point, d'optimiser et de valider une méthode d'analyse quantitative du CL20 polymorphe par spectrométrie IRTF. Pour ce faire, *nous avons utilisé les ressources des méthodes chimométriques*, que ce soit pour concevoir notre expérimentation (plans d'expériences), ou pour traiter l'information expérimentale qui en est résultée (analyses de données, méthode PLS).

En spectrométrie infrarouge, les différences structurales entre les formes polymorphes se traduisent seulement par quelques différences vibrationnelles qui, a priori, devraient pouvoir être utilisées à des fins analytiques. Par rapport à la spectrométrie infrarouge dispersive primitive, l'intérêt de l'IRTF réside dans sa très grande précision en fréquences, dans sa vitesse d'acquisition des spectres, dans sa sensibilité ; d'autre part l'information numérique saisie permet d'affiner les méthodes de dosage à l'aide de traitements mathématiques appropriés (correction de ligne de base, dérivée première).

Nous avons donc postulé que l'association de la spectrométrie IRTF et des techniques chimométriques devait être explorée pour le dosage polymorphique des lots de fabrication du CL20.

La première partie de la thèse intitulée BIBLIOGRAPHIE, fait le point sur le CL20, la notion de polymorphisme, les techniques analytiques.

La deuxième partie : CARACTERISATION DES FORMES POLYMORPHES DU CL20 consiste à présenter les techniques analytiques (MEB, HPLC, méthodes thermiques) utilisées pour caractériser les quatre formes polymorphes du CL20.

La troisième partie : ANALYSE QUANTITATIVE présente les différentes étapes de la mise en œuvre de la méthode analytique préconisée :

- l'étude bibliographique et choix de la spectrométrie IRTF en Moyen IR (MIR)
- le développement d'une méthode de dosage quantitative des 4 formes polymorphes du CL20 à l'aide du « couplage » IRTF/CHIMIOMETRIE
- la comparaison Moyen IR (MIR) et Proche IR (NIR)
- la validation industrielle : analyse de lots industriels et réalisation du transfert de la méthode de dosage sur un site de production du groupe SNPE (SORGUES)
- le suivi de la méthode : réalisation de cartes de contrôles
- les perspectives.

Cet important chapitre a pour but de confirmer les performances de la spectrométrie IRTF pour l'acquisition des données spectrales, de rechercher et d'employer les meilleurs outils chimométriques pour effectuer la structuration de l'expérimentation et le traitement des données spectrales pour l'analyse quantitative, afin de développer une méthode de dosage en respectant les impératifs techniques et commerciaux imposés.

BIBLIOGRAPHIE

SOMMAIRE

I - INTRODUCTION

1.1 - Les propergols

1.2 - Le CL20

1.2.1 - Intérêt du CL20

1.2.1.1 - Intérêt d'une forme cage et de la présence des groupements nitro NO₂

1.2.1.2 - Le rapport coût/ performance

1.2.2 - Fabrication du CL20

1.2.2.1 - Les impuretés du CL20

1.2.3 - Utilisation du CL20

1.3 - Propriétés et formes polymorphes du CL20

1.3.1 - Le polymorphisme (notion et rappel)

1.3.1.1 - Généralités

1.3.1.2 - Méthodologie pour l'analyse du polymorphisme

1.3.1.3 - Etude du polymorphisme

1.3.1.4 - Cas du CL20

1.3.2 - Les formes polymorphes du CL20

1.3.3 - Caractéristiques des formes polymorphes du CL20

1.3.4 - Etat physique

1.3.5 - Prédictions des propriétés physico-chimiques du CL20

1.3.6 - Solubilité – compatibilité

1.3.7 - Toxicité

1.3.8 - Décomposition

1.3.9 - Comportement pyrotechnique

1.4 - Transitions polymorphiques et diagrammes de phase du CL20

1.4.1 - Travaux du Centre de Recherches du Bouchet

1.4.1.1 - Test d'épreuve sous vide (ESV) pour connaître la stabilité d'un produit

1.4.2 - Travaux publiés dans la littérature

1.5 - Conclusion

Références bibliographiques

I - INTRODUCTION

1.1 - Les propergols

Contrairement aux moteurs classiques de l'aéronautique brûlant un carburant en présence d'air, le moteur-fusée fait appel à des réactions d'oxydation utilisant des oxydants – dits combustibles – plus énergétiques stockés à bord de la fusée. Ce mode de propulsion s'impose pour les missiles à longue portée et pour les lanceurs spatiaux quittant l'atmosphère terrestre. Toute source d'énergie chimique destinée à servir d'agent de propulsion en l'absence d'atmosphère terrestre porte le nom de *propergol*. C'est une substance capable de libérer rapidement une grande quantité d'énergie sous forme de gaz chauds éjectés à grande vitesse lors d'une combustion chimique.

On peut distinguer deux grandes classes : les *propergols liquides* et les *propergols solides*, dont les conditions d'utilisation sont complètement différentes.

- **les propergols liquides** donnent généralement des vitesses d'éjection, par conséquent des poussées, plus élevées. Leur combustion peut être ralentie, accélérée ou bien stoppée à tout moment grâce à des dispositifs de télécommande. Les propulseurs utilisés sont plus complexes que pour les propergols solides, car les propergols liquides posent des problèmes de stockage et de mise en œuvre beaucoup plus difficiles.

- **les propergols solides** présentent des performances énergétiques inférieures à celles des propergols liquides avec des temps de combustion très brefs, des accélérations très élevées et l'impossibilité d'interrompre la réaction une fois que celle-ci est déclenchée. Leur coût est élevé (à poids égal, un propergol composite moderne coûte environ 50 fois plus cher que le couple kérosène-oxygène liquide). Mais leur utilisation est plus simple (le moteur se réduit à la chambre de combustion et à la tuyère) et ils sont prêts à fonctionner à tout moment sans poser de problèmes de stockage importants : ce sont les propergols idéaux pour les engins militaires et pour les propulseurs d'appoint des lanceurs civils. Ils se subdivisent en deux classes :

- **les propergols homogènes** ont une plus faible impulsion spécifique mais leur élaboration est plus simple que celle des propergols composites. Ils contiennent presque toujours de la nitrocellulose (de 50 à 90%) additionnée de trinitrate de glycérol et de dinitrate de diéthylèneglycol.

- **les propergols composites** apportent d'importants progrès sur la valeur de l'impulsion spécifique et sur les propriétés mécaniques. Ils ont permis de fabriquer des «blocs de poudres» de taille croissante constituant les propulseurs d'appoint des fusées spatiales modernes. Ils sont cons-

titués de grains d'un composé oxydant dispersés dans une masse de polymère jouant simultanément le rôle de liant et de réducteur avec quelques additifs destinés à améliorer les propriétés mécaniques ou énergétiques.

Polyuréthanes et copolymères butadiène-acide acrylique (PBAA) sont les liants élastomères les plus utilisés (20 à 30% de la masse totale), le meilleur oxydant classique étant le perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4 (> 50% de la masse totale). On utilise généralement un réducteur complémentaire constitué d'une poudre très fine d'aluminium (*nitralanes* = propergols contenant de l'aluminium) ou de bore. Le composite NH_4ClO_4 -Al- PBAA constitue les blocs des propulseurs d'appoint de la navette spatiale américaine. Les *nitramites* sont des propergols ne contenant pas d'aluminium : à 80% d'octogène (1,3,5,7-tétranitro1,3,5,7-tétraazacyclooctane), le liant est un prépolymère à base de trinitrate de glycérol. Nous avons emprunté à DAVENAS [1] les schémas reportés figure 1.

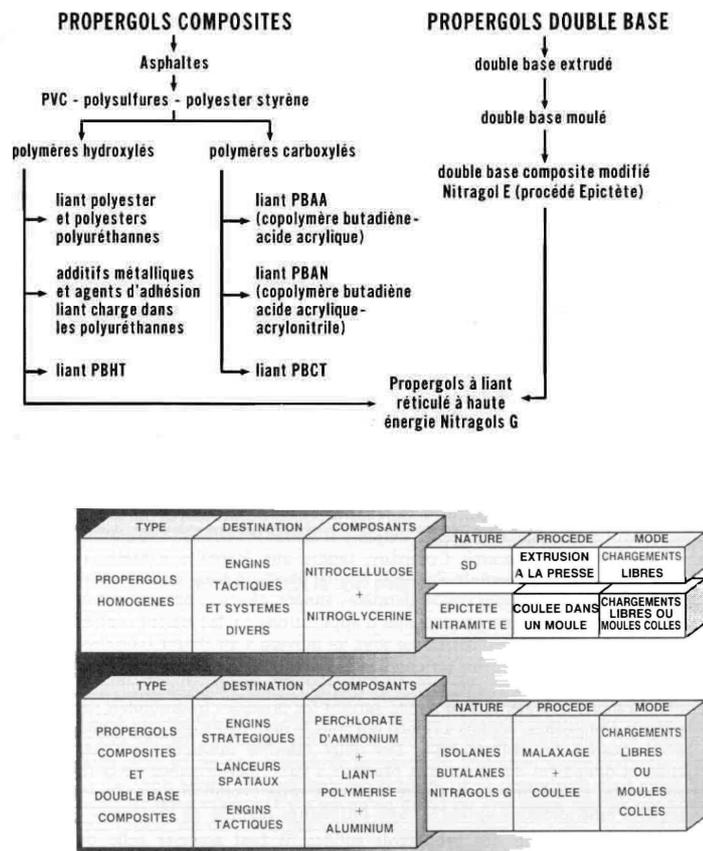


Figure 1 : typologie des propergols solides composites

C'est dans le domaine des propergols solides composites que réside l'intérêt potentiel du CL20 faisant l'objet du présent travail.

1.2 - Le CL20

Le CL20 est l'HexaazahexaNitroIsoWurtzitane (ou **HNIW**), molécule énergétique de nouvelle génération de la famille des *nitramines cages*..

Le CL20 est un *explosif granulaire de formule brute $C_6H_6N_{12}O_{12}$, de masse molaire $438g.m^{-1}$ qui, dans les conditions ambiantes de température et de pression, existe sous 4 formes polymorphes*. La structure moléculaire en forme de « cage » de l'isowurtzitane est visualisée par sa formule développée reportée figure 2.

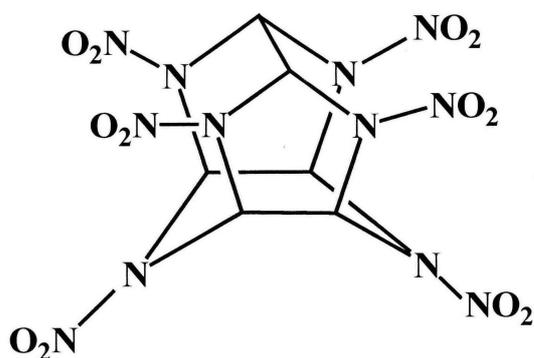


Figure 2 : formule développée du CL20

Si la chimie du CL20 est maintenant bien connue, il reste à en optimiser son mode de fabrication industriel (sécurité et coût).

1.2.1 - Intérêt du CL20

Sa conception est due au *besoin d'améliorer les capacités des charges énergétiques en remplaçant l'octogène* (ou 1,3,5,7-tétranitro1,3,5,7-tétraazacyclooctane) comme propergol. D'une manière générale, l'amélioration d'un propergol consiste à augmenter ses performances énergétiques : *impulsion spécifique* (proportionnelle à la densité du propergol), *force*, *vitesse*, tout en diminuant la sensibilité et la vulnérabilité des systèmes où il intervient [2]. Cette amélioration doit également permettre de réduire les coûts et l'impact des charges propulsives sur l'environnement en termes de pollution et de toxicité. Dans ce domaine, par exemple, il est intéressant de trouver un substituant au perchlorate d'ammonium qui dégage des produits chlorés en brûlant [2, 3, 4].

En théorie, les performances énergétiques et la sensibilité d'un composé solide dépendent de sa pureté chimique, de son état cristallin et de sa morphologie (granulométrie, présence de défaut...). Les performances énergétiques citées ci-dessus sont à associer à la *réduction des signatu-*

res (propergols : il ne faut pas de fumée → risque de détection par satellite). Le CL20 ne contenant pas d'halogène dans sa composition est acceptable pour l'environnement avec une combustion qui produit une « signature minimum » [5].

1.2.1.1 - Intérêt d'une forme cage et de la présence des groupements nitro NO₂

L'amélioration des performances énergétiques d'un propergol passe par une maximisation de sa densité et de l'énergie libérée par sa combustion. L'énergie théoriquement disponible à partir d'une molécule C_mH_nO_pN_q résulte de la différence entre la somme des enthalpies standards de formation des produits de combustion et l'enthalpie de formation de la molécule elle-même : $\Delta H_{\text{disponible}} = \Delta H_c^0 - \Delta H_f^0$ [2]. L'énergie dégagée par une réaction se traduisant par une enthalpie de réaction négative, l'énergie disponible sera d'autant plus élevée que l'enthalpie de formation de la molécule énergétique sera plus élevée.

De plus, pour avoir l'énergie disponible de combustion maximale, il faut que la stoechiométrie entre les éléments réducteurs et oxydants présents dans la molécule soit respectée (balance en oxygène) [2]. Les molécules organiques étant le plus souvent réductrices, pour satisfaire cette condition, il faut chercher à accroître le nombre de fonctions oxydantes dans les dérivés énergétiques. Pour ce faire, les fonctions nitrées -NO₂ sont le plus souvent utilisées [2]. L'énergie disponible dans la molécule est maximale quand celle-ci contient des fonctions nitramines N-NO₂ qui sont les seules fonctions oxygénées à posséder un $\Delta H_f^0 > 0$ [2, 6] :

- pour C-NO₂ ΔH_f^0 (kcal.mol⁻¹) = -15.8 à 14.9

- pour N-NO₂ ΔH_f^0 (kcal.mol⁻¹) = +17.8

Enfin, l'enthalpie de formation d'une molécule est non seulement due aux différentes fonctions qu'elle comporte mais également à sa structure moléculaire :

$$\Delta H_f^0 \text{ molécules cycliques} > \Delta H_f^0 \text{ molécules linéaires}$$

C'est en rassemblant fonctions N-NO₂ et structure *cage* que l'on obtient les *enthalpies de formations les plus élevées*, ce qui explique leur présence dans les solides énergétiques *les plus performants*. C'est ainsi que l'on obtient le « design » du CL20 qui est une molécule cage qui arrive à associer 6 fonctions N-NO₂. Il a donc une *très grande énergie disponible* [7] avec un ΔH_f^0 prédit égal à +99,3kcal.mol⁻¹ [6].

Tableau 1 : caractéristiques énergétiques des 4 formes polymorphes du CL20

NOM	FORME, DENSITE	ΔH_f^0 (cal.g ⁻¹)
CL20	α 1.97	α 185
	β 1.98	β 228
	γ 1.92	γ -
	ϵ 2.04	ϵ 203

Ces mêmes facteurs qui font croître l'énergie disponible, permettent également d'accroître la densité de la molécule (introduction de NO₂, remplacement des conformations linéaires par des cycles tendres hétéroatomiques ou des structures cages). De plus, la densité d'un composé est liée à la symétrie de sa molécule et, corrélativement, à celle de son réseau cristallin. Il en résulte que quand un composé énergétique présente plusieurs formes polymorphes, ces différentes formes cristallines peuvent présenter des différences de caractéristiques énergétiques. Le CL20 est une illustration de ces molécules cages qui présentent un haut degré de symétrie avec différentes formes polymorphes [7]. Les caractéristiques énergétiques des différentes formes polymorphes du CL20 sont rassemblées dans le tableau 1.

En résumé :

- l'utilisation de molécules cycliques, polycycliques ou cages comme le CL20, ayant un grand nombre de fonctions N-NO₂ et un haut degré de symétrie, conduit aux composés solides les plus énergétiques avec des densités élevées. Les densités des 4 formes polymorphes de CL20 sont données dans le tableau 1, elles varient de 1,92 à 2,04.

- dans le domaine de la propulsion, la présence de groupements oxygénés à fortes ΔH_f^0 et d'espèces réductrices formées préférentiellement d'atomes d'azote, puis d'atomes de carbone, sont des éléments favorables.

- enfin, dans le domaine des explosifs, la recherche d'une vitesse et d'une pression de détonation élevées implique l'augmentation du nombre d'atomes d'azote et une diminution de ceux de carbone et d'hydrogène.

1.2.1.2 - Le rapport coût/ performance

Le CL20 peut être produit à l'échelle industrielle avec les normes de qualité requises, à un coût compétitif par rapport aux produits existants [3]. Actuellement, les recherches liées au développement du procédé industriel se poursuivent dans l'optique d'en réduire le coût.

Conclusion

La création du CL20 répond aux spécifications demandées. Cette molécule possède des propriétés énergétiques intéressantes. Sa structure cage lui permet d'avoir de meilleures performances énergétiques que les molécules actuellement utilisées telles que l'HEXOGENE (RDX) ou l'OCTOGENE (HMX), molécules qu'il est appelé à remplacer [8, 9].

De part ses propriétés énergétiques, le CL20 est probablement une molécule d'avenir en matière de carburant pour fusées et missiles.

1.2.2 - Fabrication du CL20

C'est en 1987 que A.T.NIELSEN décrit la synthèse du CL20 [8, 10] en utilisant le dérivé hexabenzylé HBIW comme précurseur. Le CL20 découle de la chimie des polycycles polyazotés énergétiques denses.

Seuls quelques travaux sur la chimie du CL20 sont reportés dans la littérature [11-13]. Le CL20 a été synthétisé pour la première fois au CRB en 1989, les premiers essais de faisabilité de formulation du CL20 au CRB remontent à 1993 [14] et c'est en 1998-99 qu'ont eu lieu les premières campagnes de synthèse et de recristallisation devant aboutir à **100kg** de CL20 epsilon [15]. Bien que basées sur la séquence chimique décrite par Nielsen, *les étapes du procédé de synthèse du CL20 développé par le groupe SNPE relevant de la confidentialité industrielle ne peuvent être exposées ici.* Comme pour tous les procédés de synthèse de composés présentant plusieurs formes polymorphes, ce sont les opérations d'isolement et de purification qui permettent d'obtenir la forme cristalline désirée. Disons que l'on obtient cinétiquement la forme γ et que la technique d'isolement permet d'obtenir sélectivement la forme thermodynamique ϵ .

Si la séquence de synthèse est de mieux en mieux maîtrisée, elle reste encore à être optimiser. Bien entendu, la sécurité du procédé est particulièrement étudiée [16]. Pour pallier tout dysfonctionnement éventuel de la synthèse, signalons que depuis 1994 il a été décidé que chacun des lots de CL20 serait complètement caractérisé : granulométrie, morphologie, forme cristalline, pureté, teneur en eau, comportement pyrotechnique... [17].

1.2.2.1 - Les impuretés du CL20

Six impuretés ont été identifiées dans le CL20 industriel [18] :

- le pentanitromonooxopentaazaisowurtzitane : impureté pentanitrée appelée plus communément « mono-oxo »
- le tetranitrodioxotetraazaisowurtzitane
- le monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane : impureté appelée « le pentanitré » ou penta (figure 3).
- le diacetyltetranitrohexaazaisowurtzitane : impureté appelée « tétra-1 et tétra-2 » (2 isomères)
- le tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane

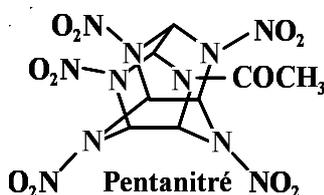


Figure 3 : monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane

1.2.3 - *Utilisation du CL20*

De part ses hautes performances énergétiques et explosives, en fonction des formulations [4, 19-21], le CL20 peut être employé dans le domaine militaire pour la propulsion de missiles [5], les charges explosives et les poudres pour armes (munitions et torpilles). Il conduit à des formulations explosives ayant une vulnérabilité acceptable et de hautes performances [4].

Pour les nitramites, le fait de remplacer l'octogène par le CL20 implique *une augmentation de l'impulsion spécifique* car la densité du CL20 est plus élevée que celle de l'octogène ; *une augmentation de la température de combustion* due à une *enthalpie de formation* du CL20 supérieure à celle de l'octogène.

Pour les nitralanes, on observe également *une amplification de l'impulsion volumique et un gain de l'Impulsion spécifique (Isp)*.

Pratiquement, le CL20 pourrait conduire à un *accroissement de 17% de l'impulsion du booster* à perpergol solide d'un missile de croisière permettant *une hausse de 50% de la portée et*

autorisant le tir en immersion plus profonde du sous-marin [2]. Il pourrait également remplacer le TNT pour les têtes d'obus explosives.

Au CRB, les recherches se concentrent sur le possible **remplacement du perchlorate d'ammonium par le CL20 dans les propergols** pour améliorer trois domaines:

- le respect de l'environnement,
- le coût,
- la signature.

1.3 - Propriétés et formes polymorphes du CL20

1.3.1 - Le polymorphisme (notion et rappel)

1.3.1.1 - Généralités

C'est en 1788 que KLAPROTH découvre le phénomène de polymorphisme en identifiant les formes calcite et aragonite du carbonate de calcium. En 1796 TENNANT découvre que le carbone existe sous une autre forme que le graphite : le diamant. Ces deux savants sont les précurseurs du polymorphisme [22].

Ce mot vient du grec et signifie « qui peut prendre plusieurs formes ». Plusieurs espèces sont *polymorphes* si elles ont même formule chimique, mais des structures différentes ; pour un élément on emploie le terme d'*allotrope* : par exemple, diamant et graphite sont deux formes allotropiques du carbone ; aragonite et calcite sont deux espèces polymorphes du carbonate de calcium CaCO_3 .

Les différentes formes polymorphes présentant les mêmes caractéristiques physico-chimiques en solution, à l'état fondu et bien sûr à l'état vapeur. Selon BOISTELLE le polymorphisme consiste seulement en un changement de forme cristalline : chaque variété polymorphique a la même composition chimique mais présente des variations dans l'arrangement interne des atomes, ions ou molécules qui constituent le réseau cristallin [23, 24].

Chacune des formes possède des paramètres différents (propriétés physiques) [25, 26] et cela constitue la raison pour laquelle l'étude des formes polymorphes est particulièrement importante. Prenons par exemple le cas du carbone sous la forme diamant il est très dur alors que sous la forme graphite il est mou. Par extension les formes hydratées sont considérées parfois comme des polymorphes [27]. On parle de pseudopolymorphisme si la maille cristalline contient des molé-

les de solvant (solvates) ou d'eau (hydrates) en relation stoechiométrique avec la molécule considérée.

Bien qu'en toute rigueur, on parle de polymorphisme (existence de plusieurs formes cristallines) pour des composés moléculaires et d'allotropie (existence de plusieurs états) pour des éléments, pour alléger notre texte il nous arrivera de remplacer l'expression « forme polymorphe » par « allotrope ».

1.3.1.2 - Méthodologie pour l'analyse du polymorphisme

Deux étapes sont nécessaires pour l'analyse complète du polymorphisme :

- l'identification : teneur en eau, ATG, pureté chimique, granulométrie (taille), microscopie optique ou électronique (forme), diffraction X ou analyse thermique (structure cristalline), spectroscopie Raman ou proche IR.
- la mesure des propriétés : cinétique de dissolution, mouillabilité, coulabilité, filtrabilité, stabilité à la température (DSC, MDSC), technique couplée (platine chauffante/ spectrophotomètre IR (ATR, Raman)).

Les méthodes thermiques et calorimétriques sont particulièrement utiles pour la détermination du polymorphisme, en particulier la méthode DSC qui est une des méthodes reines dans la panoplie des différentes techniques analytiques offertes aux laboratoires [28, 29]. Leurs limites viennent de ce que les impuretés présentes, en particulier l'eau, modifient les pics d'une analyse thermique (température et forme) en rendant délicat l'aspect quantitatif de l'analyse.

1.3.1.3 - Etude du polymorphisme

L'intérêt de l'étude du polymorphisme tant au niveau scientifique qu'au niveau industriel est illustré par la progression du nombre de travaux publiés : en 1987 on dénombre 1500 structures polymorphes recensées alors qu'en 2002 on en répertorie 250000 (base de données de Cambridge [30]). Le polymorphisme génère des applications potentiellement très intéressante du point de vue technique et économique car ces études concernent pratiquement tous les secteurs d'activité en passant du domaine des matériaux énergétiques au milieu médical [31, 32].

1.3.1.4 - Cas du CL20

Le CL20 présente un polymorphisme complexe qui se compose de 4 formes dénommées alpha, bêta, gamma et epsilon. La forme alpha est la forme hydratée (on parle alors de pseudopolymorphisme). La synthèse du CL20 conduit à un mélange complexe constitué en majorité de la forme epsilon accompagnée des trois autres formes et d'impuretés dont la principale est le dérivé pentanitré de l'HexaazahexaNitroIsoWurtzitane. Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'étude du polymorphisme du CL20.

1.3.2 - Les formes polymorphes du CL20

Le CL20 présente **4 formes polymorphes** : α , β , γ , ϵ (cf. annexe 1) ; certains auteurs décrivent deux autres formes : δ , ξ [33-35], mais ces deux dernières formes n'ont pas été observées à pression et température ambiantes [7, 8]. Les formes polymorphes se *distinguent par les orientations des groupes NO₂* [34] par rapport au squelette carboné de la molécule de CL20 (cf. annexe 2 pour les vues de dessus et de profil des 4 formes polymorphes de CL20), par des changements dans la structure de leur maille cristalline (cf. chapitre 1.3.4) et par leur densité qui varie de 1,92 à 2,04. Pour différencier les formes polymorphes schématisées figure 4, les auteurs américains considèrent les positions endo ou exo des groupements nitro.

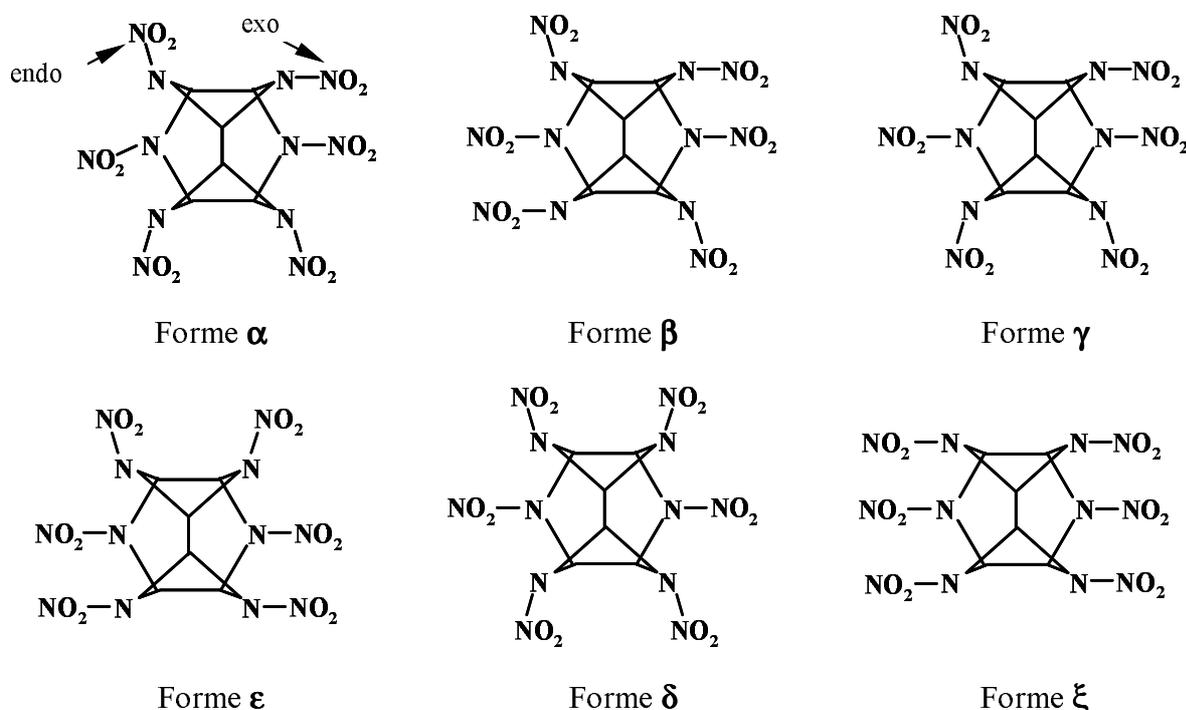


Figure 4 : représentation des 6 formes allotropiques Figure issue de la référence [34]

A noter que la conformation de la molécule dans la forme α est semblable à celle de la forme γ .

Les spectres IRTF des 4 formes de CL20 sont regroupés sur la figure 5. M.F. FOLTZ [36] décrit les spectres IRTF des 4 formes de CL20 avec les pics caractéristiques de chaque forme polymorphe entre 1200 et 700cm^{-1} (figure 6), caractéristiques spectrales confirmées par E.V.HOLTZ et coll. [37].

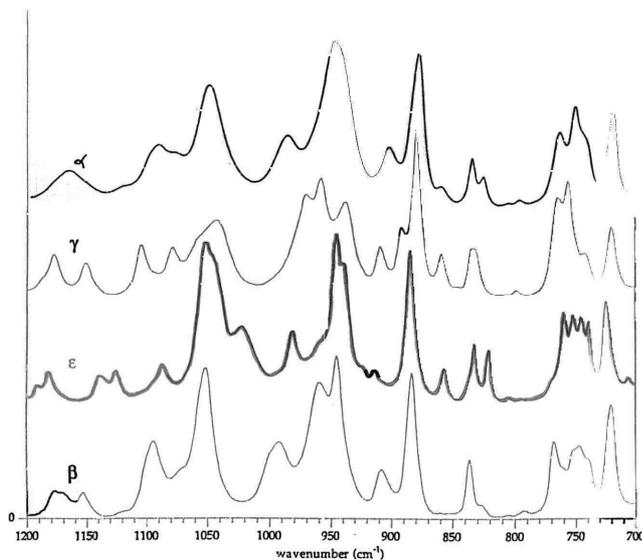


Figure 5 : spectres infrarouges des formes polymorphes du CL20

Characteristic Peaks for HNIW Polymorphs from 1200 - 700 cm^{-1}			
Epsilon	Alpha	Beta	Gamma
705.1	718.0	718.9	719.5
723.9	746.5	746.4	741.0
738.2	751.1	766.8	755.8
744.5	757.7	835.4	764.1
751.4	764.9	882.9	831.7
758.2	825.3	907.7	834.4
820.2	835.4	944.9	858.3
831.6	860.2	959.2	879.2
855.4	881.7	991.8	892.0
883.8	904.3	1052.3	909.4
900.3	945.2	1094.7	938.1
913.2	947.7	1154.4	958.8
938.3	949.1	1171.8	970.6
944.4	951.7	1178.6	1043.8
980.9	953.0		1080.4
998.7	989.2		1106.1
1022.1	990.7		1153.0
1051.6	1052.4		1180.4
1087.2	1072.8		
1125.1	1077.0		
1139.2	1078.3		
1182.5	1080.3		
1191.7	1082.0		
	1094.9		
	1118.3		
	1119.8		
	1121.1		
	1168.1		
	1169.6		

Figure 6 : bandes infrarouges caractéristiques de chacune des formes polymorphes du CL20

Il en résulte que les différentes formes polymorphes du CL20 peuvent être *facilement identifiées et distinguées par spectroscopie IR dans la zone spectrale 1200-700cm⁻¹*.

1.3.3 - Caractéristiques des formes polymorphes du CL20

Des travaux effectués au Centre de Recherche du Bouchet (C.R.B.) ont montré que :

- la forme alpha est la forme hydratée qui est la plus facilement obtenue lors de la synthèse chimique ;
- la forme gamma est la forme cristalline la plus stable ;
- la forme epsilon est la plus intéressante de par ses propriétés énergétiques, thermodynamiques et sa densité élevée.

Chaque forme polymorphe est décrite par sa masse volumique ρ , son enthalpie de formation ΔH_f , sa vitesse de détonation D , la pression liée à la détonation P_{CJ} et sa température de fusion T (tableau 2). La densité apparente du CL20 ϵ sans tassement est voisine de 1.

Tableau 2 : caractéristiques des formes polymorphiques du CL20 (données S.N.P.E)

Forme	ρ (g.cm ⁻³)	ΔH_f (cal.g ⁻¹)	D (m.s ⁻¹)	P_{CJ} (GPa)	T_{fusion} (°C)
ϵ monoclinique P2 _{1/n}	2,044	203	9660	45,6	167
β orthorhombique Pb2 _{1/a}	1,985	228	9380	42,8	163
α orthorhombique Pbca	1,971	185	-	-	170
γ monoclinique P2 _{1/n}	1,923	-	-	-	260

1.3.4 - Etat physique

Le CL20 est un solide cristallisé de couleur blanche crème dont nous avons reporté une microphotographie figure 7. Sur les 4 formes polymorphes, 2 sont monocliniques (ϵ et γ), les 2 autres (β et α) sont orthorhombiques. La « structure » / les groupes cristallins des polymorphes ont été étudiés par P.POLITZER [33], M.F.FOLTZ [38] et L.R.RYZHKOV et J.M.McBRIDE [39]. Nous reportons tableau 3 les résultats donnés par M.F.FOLTZ en remarquant que ce sont les positions des groupes nitro qui permettent d'identifier la structure de la forme polymorphe et que les groupes cristallins sont en relation avec l'orientation des 2 liaisons N-NO₂ à partir des atomes N-4 et N-10.

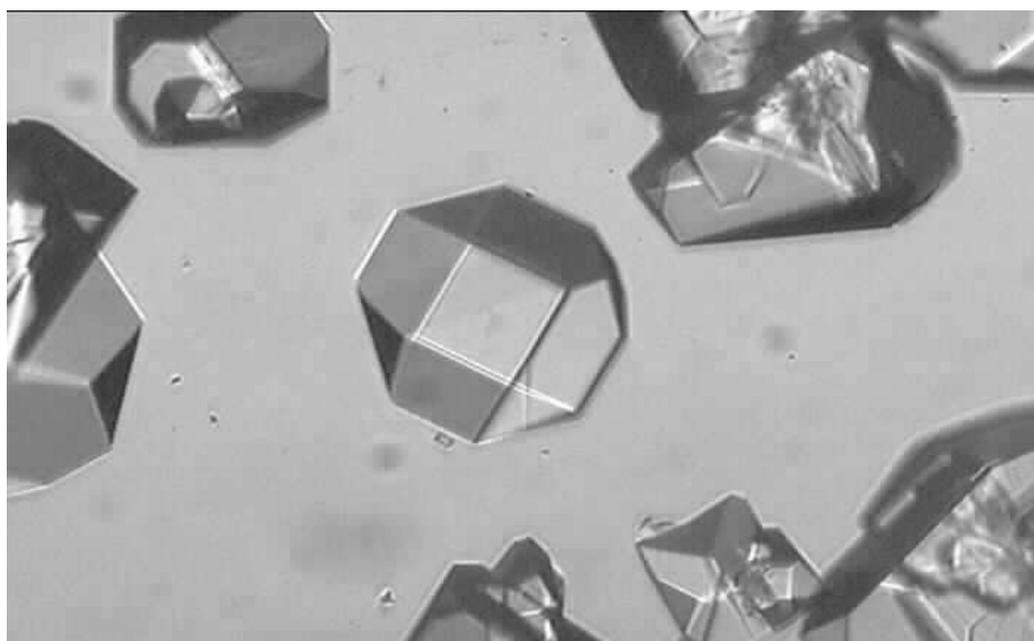


Figure 7 : cristaux de CL20 vus au microscope (données S.N.P.E.)

Tableau 3 : groupes cristallins des formes polymorphes du CL20

Structure de base ⁽¹⁾	Formes polymorphes				Groupes spatiaux	Z ⁽²⁾
	Orientation (N-10) – (N-4)					
	exo-exo	exo-endo	endo-exo	endo-endo		
	α^* γ^*	oui*	oui*	non	$\alpha = \text{Pbca}$ $\gamma = \text{P2}_1/\text{n}$	8 4
	β^*	oui*	-	non	$\beta = \text{Pb2}_1\text{a}$	4
	oui*	ϵ^*	-	non	$\epsilon = \text{P2}_1/\text{n}$	4

⁽¹⁾ X = NO₂ ; ⁽²⁾ Z = nombre d'atomes dans la maille cristalline élémentaire ;

Les structures des mailles cristallines élémentaires reportées figure 8 sont extraites des travaux de E.A. ARNAUTOVA et coll. [34].

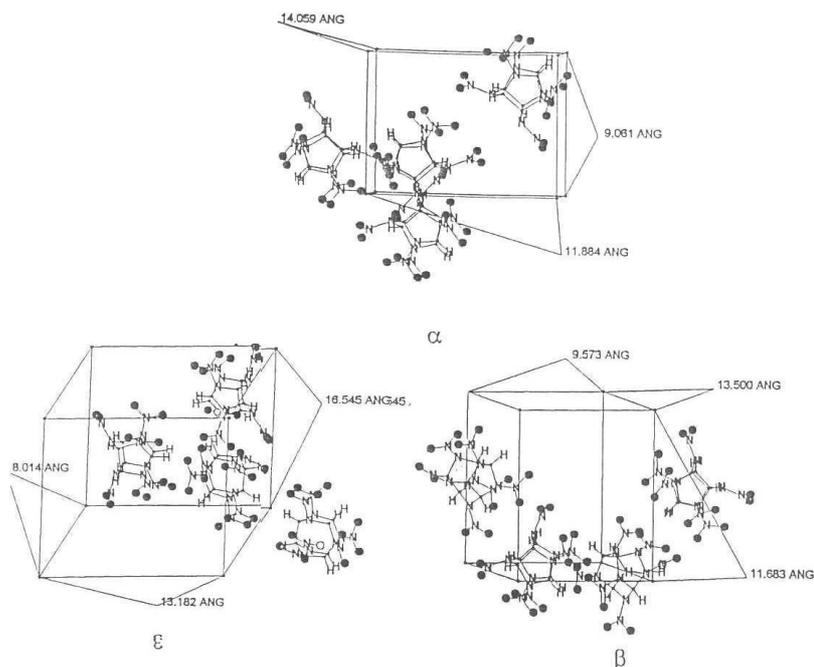


Figure 8 : représentation de la maille cristalline élémentaire des formes α , β et ϵ .

1.3.5 - Prédictions des propriétés physico-chimiques du CL20

Parmi les travaux publiés sur la prédiction des propriétés physico-chimiques du CL20, nous avons retenu ceux de :

- S.BOURASSEAU [6] et B.RICE et coll. [40] pour la prédiction de la chaleur de formation ;
- Z.JALOVY et S.ZEMAN [41] pour la prédiction de la chaleur de fusion ;
- G.PIACENZA et coll. [42] pour la prédiction de la densité à partir d'un mécanisme moléculaire ;
- T.S.PIVINA et coll. [35] pour la modélisation des aspects structurels des possibles transformations polymorphiques (transitions $\alpha \rightarrow \beta$, $\alpha \rightarrow \epsilon$) par une méthode d'optimisation ;
- S.ZEMAN [43] pour la prédiction des paramètres d'Arrhenius (E_a et $\log A$) par spectroscopie RMN pour des températures inférieures à celle de la thermolyse du CL20 ;
- E.ARNAUTOVA et coll. [34] pour des essais de modélisation théorique du polymorphisme conformationnel du HNIW en référence à un modèle de prédiction élaboré avec l'octogène ;
- P.POLITZER [33] qui a effectué des études sur la surface, la stabilisation, le potentiel électrostatique, la sensibilité et l'impulsion spécifique du CL20.

1.3.6 - Solubilité – compatibilité

Une étude de la solubilité de la forme ϵ du CL20 a été effectuée par E.V.HOLTZ et coll. [37] par HPLC dans 13 solvants utilisés dans des formulations explosives. Cette étude, qui a

concerné l'analyse de deux types de CL20 ϵ dans un domaine de température allant de l'ambiante à 74°C, montre que la forme ϵ du CL20 est très soluble *dans les composés possédant des groupes carbonyles* et relativement insoluble dans les hydrocarbures et les composés à liaison éther ; la solubilité est nulle dans l'eau et peut atteindre 75g /100ml dans l'acétone. Les solubilités du CL20 sont reportées dans le tableau 4.

Tableau 4 : solubilité du CL20 ϵ

	Acétone	Acétate d'éthyle	THF	Solvants chlorés	Solvants aromatiques	Eau
CL20	+++	+++	+++	+	+	-

+++ soluble, + peu soluble, - non soluble.

Le test d'épreuve sous vide (ESV) que nous décrirons plus loin, permet de connaître la compatibilité d'un produit avec un autre. Pour le CL20 les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 5 et en annexe 3.

Tableau 5 : compatibilité du CL20 avec les composants d'une formulation

	Prémix	PBHT	Isocyanates	Charges	TEPAN	Dérivés cyanurés alcalins (NaCN)	Lécithine
CL20	+	+	+	+	-	-	-

+ compatible, - incompatible.

1.3.7 - Toxicité

Le CL20 ne présente aucun risque pour l'environnement.

1.3.8 - Décomposition

Pour la forme ϵ sèche, de granulométrie 130-150 μ m, la *température d'auto inflammation par chauffage progressif (TACP)* est de 220-225°C. Lors de la décomposition du CL20, on observe la formation de gaz tels que NO_2 , NO , CO , CO_2 , HCN , N_2O avec un résidu de couleur sombre [8, 9, 44, 45].

S.LOBBECKE et coll.[8] décrivent le spectre IR (figure 9) du résidu solide obtenu par décomposition du CL20 vers T=300°C en observant vers 3237 cm^{-1} une bande ν_{N-H} caractéristique d'une amine secondaire et dans la zone 1750-1200 cm^{-1} des bandes $\nu_{C=O}$ caractéristiques de grou-

pes carbonyle. S.LOBBECKE et coll. reconnaissent également des fragments polymorphiques de types Azine et « melon-like ». D'après D.G.PATIL et T.B.BRILL [44] le résidu aurait pour formule brute $C_6H_5N_5O_2$ ou $H_3C_3N_2O_2$.

S.LOBBECKE et coll. [8] ont également réalisé l'analyse des gaz dégagés lors de la décomposition du CL20 par spectroscopie IRTF (figure 10). Il en ressort que les principaux gaz issus de la décomposition du CL20 sont CO_2 , N_2O , NO_2 , et HCN . Des traces de NO et CO sont aussi détectées. Le profil infrarouge du dégagement gazeux reporté (absorbance en fonction de la température) nous permet de constater que les profils de dégagement des 4 principaux produits gazeux sont similaires jusqu'à une température d'environ 230. Puis une augmentation brutale de l'absorbance est observée. Pour NO_2 , elle est due à l'homolyse de la liaison $N-NO_2$, mécanisme typique observé lors de la décomposition des nitramines. Pour N_2O , elle est due à la stabilisation de la liaison $C-N$ provoquée par l'élimination de N_2O avec formation d'un groupe carbonyle. Le dégagement de NO_2 diminue ensuite, les réactions suivantes concernant la structure cage. Enfin, on observe un dégagement de CO_2 et de HCN avec formation d'un résidu contenant des fragments d'amine, d'amide et/ou d'azine.

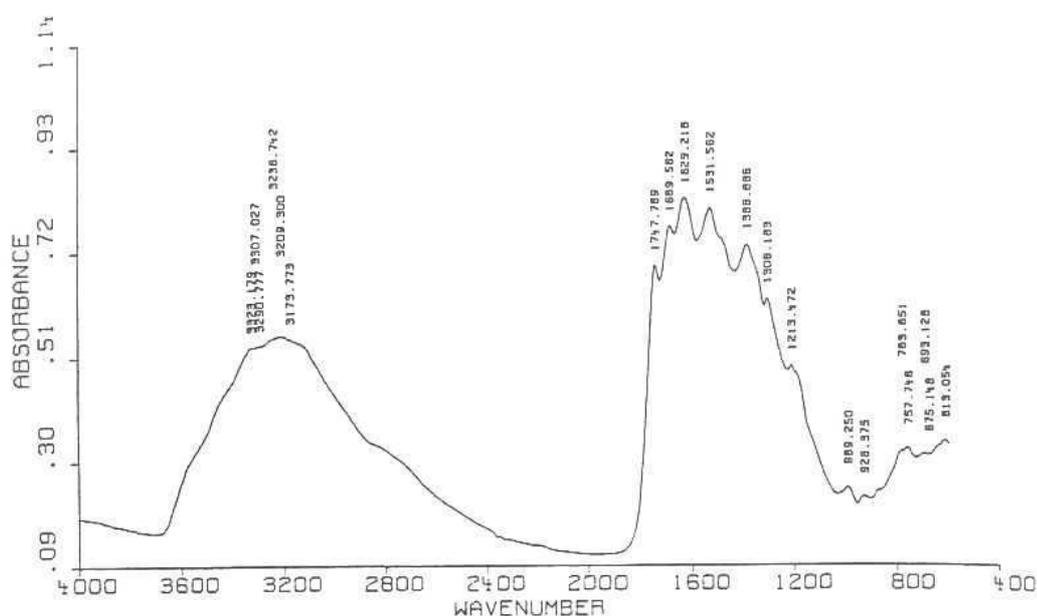


Figure 9 : spectre IR du résidu solide issu de la décomposition du CL20

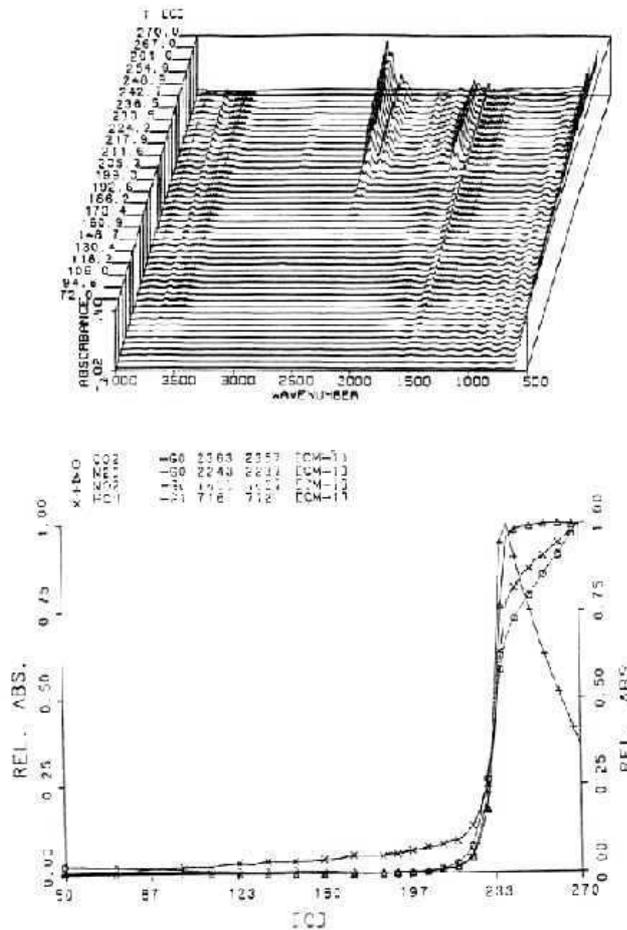
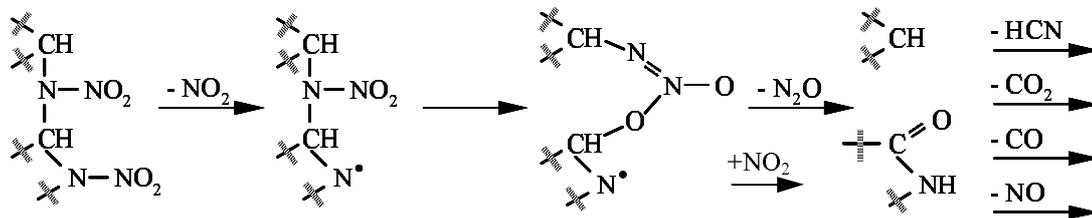


Figure 10 : profil infrarouge des gaz dégagés lors de la décomposition du CL20.

Un schéma possible de décomposition de HNIW a été proposé par S.LOBBECKE et coll. [8] :



En outre, en s'appuyant sur des résultats de spectrométrie de masse, H.OSTMARK et coll. [46] ont démontré que les étapes de décomposition des formes ε et β du CL20 sont légèrement différentes. De même, V.V.NEDELKO et coll. [47] signalent que la réactivité et la stabilité du CL20 dépendent de sa structure cristalline.

Contrairement à ce qui est observé pour l'hexogène ou l'octogène, aucune réaction en chaîne n'est observée lors de la décomposition du HNIW en solution. Les réactions en chaînes sont initiées par la rupture homolytique du groupe nitramine $N-NO_2$ [9, 48] qui conduit au radical initiateur N. La décomposition du CL20 conduisant à de nombreux produits condensés contenant des groupes nitroso, en phase liquide ceux-ci peuvent jouer le rôle de *piège à radicaux libres* ce qui *inhibe toute propagation* de réaction en chaîne.

Il faut signaler que la maîtrise du risque de décomposition spontanée fait partie du travail du chimiste et du poudrier, c'est pourquoi en pratique ce type de décompositions est peu fréquent.

1.3.9 - Comportement pyrotechnique

Le CL20 présente une grande sensibilité à l'onde de choc (ISI), au frottement (ISF) et à l'étincelle électrique (ES), cette dernière représentant le plus grand problème. Il présente également une grande vitesse de combustion à l'air libre (156mm/s), une grande aptitude à la transition choc-détonation et un risque de transition déflagration-détonation (TDD) en cas d'inflammation.

En matière de sécurité pyrotechnique, la réglementation prend en compte le danger en terme de zones de dangers (Zi), de niveaux de gravité décroissant de 1 à 5 et la probabilité d'accident, d'incident en fréquence annuelle d'incidents (Pj) de niveaux croissant de 1 à 5 [49].

Niveau de risque d'une opération = Gravité des dangers x Probabilité d'incidents

Le CL20 est un *produit isolant sensible de division de risque 1.1* : danger d'explosion en masse.

Comme la synthèse du CL20 n'est pas encore sous maîtrise statistique, chaque lot de fabrication peut présenter de légères variations de caractéristiques dont il faut évaluer le risque. En effet, des paramètres comme *la vitesse de combustion, une éventuelle porosité et le confinement du CL20 peuvent influencer sur son comportement pyrotechnique*. M.LE ROY [50] signale que la sensibilité dépend de la taille du grain et de la forme cristalline. Plus le CL20 est fin, plus il est sensible au frottement et à l'étincelle électrique. Pour déterminer la sensibilité de chaque lot, des tests sont effectués au Centre de Recherche du Bouchet selon un protocole normalisé. Nous avons reporté annexe 4 les résultats de ces tests obtenus pour le CL20.

Le but du groupe SNPE étant *d'arriver à diminuer la sensibilité* du CL20, il a réalisé un important travail pour savoir comment le manipuler et connaître ses propriétés thermiques, détoniques, énergétiques (essais de compression, essais de broyage, déterminations de hauteur critique, mesure de vitesse de détonation, calculs de performances détoniques de mélanges, détermination des risques électrostatiques et prévention de ces risques, etc.). Tous ces travaux ont fait l'objet de publications internes que nous ne reporterons pas ici.

1.4 - Transitions polymorphiques et diagrammes de phase du CL20

1.4.1 - Travaux du Centre de Recherches du Bouchet

1.4.1.1 - Test d'épreuve sous vide (ESV) pour connaître la stabilité d'un produit

Principe : placer l'échantillon sous vide à température ambiante et effectuer la mesure de la pression de référence. Puis placer l'ensemble du montage dans un bloc thermostaté à la température demandée pendant 193h. Une nouvelle mesure de pression est réalisée en fin d'épreuve après retour à la température ambiante :

- les produits *STABLES* ne dégagent pas de gaz $\Rightarrow \Delta p = 0$
- les produits *INSTABLES* dégagent des gaz $\Rightarrow \Delta p \neq 0$.

Comme nous l'avons exposé § 1.3.8, les produits qui contiennent des liaisons N-NO₂ sont instables, ils dégagent des gaz par décomposition en raison de la rupture du squelette de la molécule. Pour le CL20, les résultats du test ESV sont de $0,9$ à $3\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ à 100°C pendant 193h. Ne dégageant pas trop de gaz, le CL20 se révèle stable.

1.4.2 - Travaux publiés dans la littérature

Nous avons retenu plus particulièrement les travaux de trois équipes sur les transitions polymorphiques des 4 formes du CL20. Les premiers sont ceux de T.P. RUSSEL et coll. [51, 52] qui ont montré l'existence de transitions (réversible ou non) entre les 4 formes de CL20 en fonction de la température et de la pression, en utilisant la diffraction X et les spectroscopies Infrarouge et Raman à transformée de Fourier. Le diagramme de phase qu'ils ont obtenu de 0 à 10Gpa et de 0 à 300°C est donné annexe 5. Il faut retenir de leurs travaux, la mise en évidence d'une nouvelle forme de CL20 : la forme ξ résultant de la transition $\gamma \rightarrow \xi$ à 0,7Gpa.

Les deuxièmes sont ceux de M.F.FOLTZ et coll. [38, 53] qui ont étudié les transitions polymorphiques du CL20 en fonction de la température dans un solvant ou à l'état solide. Les auteurs utilisent la DSC, la DTA/TGA et la microscopie sur platine chauffante pour confirmer les résultats obtenus en solution. Plusieurs solvants ont été testés. Après chaque expérience les composés obtenus sont analysés par spectroscopie IRTF (résolution de 4cm^{-1} , pastille à 1% dans le KBr) pour identifier la transition polymorphique obtenue. Le diagramme de phase que ces auteurs ont établi est donné annexe 5. Les résultats à retenir de cette étude sont :

- l'ordre de stabilité thermodynamique décroissante : $\epsilon > \gamma > \alpha > \beta$.
- l'existence d'une transition $\epsilon \rightarrow \gamma$ à 164°C quel que soit le solvant utilisé.
- l'existence d'un intermédiaire réactionnel α lors de la transition $\epsilon \rightarrow \gamma$ si, comme la polycaprolactonetriol, le solvant contient des groupes hydroxyle.
- l'eau influencerait sur le décalage de la transition $\beta \rightarrow \gamma$ vers des températures plus élevées avec $\beta \rightarrow (\alpha \rightarrow) \gamma$. La présence de la forme α comme intermédiaire entraîne un décalage fonction du nombre de molécule d'eau qu'il contient.
- l'existence de phases α hydrates multiples complique la détermination du diagramme de phase pression-température du CL20.

Les troisièmes sont ceux de H.OSTMARK et coll. [46], ils n'ont porté que sur l'étude des propriétés spectroscopiques (IRTF, Raman, spectroscopie de masse) des formes bêta et epsilon à température et à pression ambiantes. Suite à une analyse thermique (DSC), par comparaison de leur énergie d'activation et de leur facteur préexponentiel, ces auteurs ont également démontré que la forme epsilon est plus stable que la forme bêta.

Deux autres articles n'ayant pas pour sujet l'étude des transitions sont relatés dans cette partie bibliographique car ils permettent de confirmer l'existence d'une transition polymorphique à 164°C .

Nous pouvons compléter cette étude bibliographique en citant les travaux de E.V. HOLTZ et coll. [37] portant sur la solubilité du CL20 epsilon. Au cours de ces travaux, les auteurs ont observé la transition $\epsilon \rightarrow \gamma$ par spectroscopie IRTF, la quantité de γ variant de 0 à 10%. Pour les solvants dans lesquels le CL20 ϵ est très soluble, ils n'ont pas observé de forme γ dans le résidu final. Par contre pour les solvants où le CL20 a une solubilité moyenne, les auteurs retrouvent

cette forme γ accompagnée de la forme β . Ils ont montré que la présence de la forme β dans les charges ϵ non traitées avait une influence sur la quantité de phase γ que l'on retrouve dans le résidu final.

Rappelons enfin les travaux de S.LOBBECKE et coll. [8] que nous avons cité dans l'étude générale du polymorphisme du CL20, portant sur l'étude du comportement thermique du CL20 ϵ par DSC. Ces auteurs observent également la transition de phase $\epsilon \rightarrow \gamma$.

Remarque : les diagrammes de phase publiés dans les différentes études que nous avons reportés annexe 5 montrent des différences qui peuvent être dues à des différences de pureté des CL20 utilisés. De toutes les études publiées aucune ne mentionne l'origine et la pureté des formes mésomorphes utilisées, en particulier pour ce qui concerne la forme α . Il est difficile de localiser α dans un diagramme de phase pression-température. Rappelons que la forme α présente plusieurs hydrates $\alpha-(\text{H}_2\text{O})_n$ d'où la difficulté de tracer un diagramme qui va varier en fonction du nombre n de molécule d'eau.

D'après M.F.FOLTZ et coll. [53], un diagramme température-rapports molaires X permet une meilleure définition de la (des) zone(s) α , ils proposent le diagramme reporté figure 11. Seul un diagramme P-T-X à 3 dimensions permettrait de pouvoir prédire la place des $\alpha-(\text{H}_2\text{O})_n$.

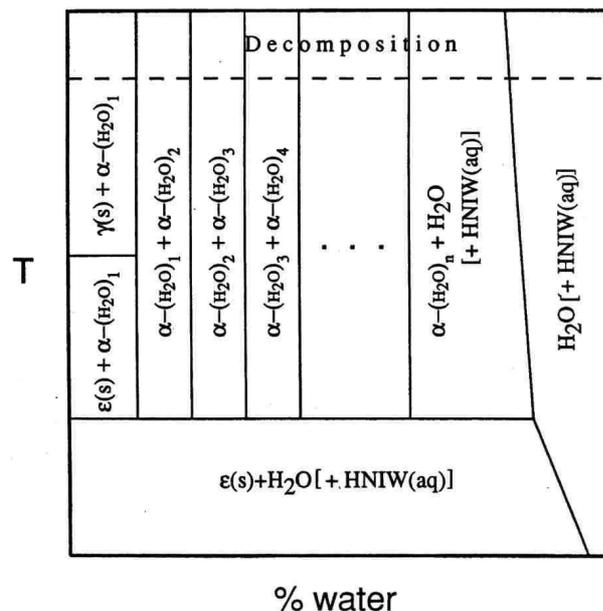


Figure 11 : diagramme T-X du CL20 déterminé par Foltz et coll.

1.5 - Conclusion

Une partie des chercheurs du CRB se consacre au développement de la synthèse du CL20 dans le but d'obtenir un produit présentant les meilleures caractéristiques possibles (propriétés énergétiques maximales, vulnérabilité et sensibilité minimales des systèmes dans lequel il intervient) et ceci, au meilleur coût.

Dans ce contexte il est particulièrement important de disposer d'une méthode d'analyse quantitative industrielle des formes polymorphes du CL20, d'où l'objet du présent travail. Si l'étude bibliographique précédente révèle de nombreux travaux d'analyse qualitative, à notre connaissance aucune méthode analytique quantitative n'a été décrite. L'analyse infrarouge à transformée de Fourier présente un intérêt potentiel particulier pour le développement d'une méthode quantitative dans la mesure où elle se révèle être une méthode de choix pour l'identification routinière des formes polymorphes du CL20 [46].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] DAVENAS A. et ses collaborateurs
Technologie des propergols solides
Paris : édition Masson, 1989, 640 p
- [2] DAVENAS A., FINCK B.
Les nouveaux matériaux énergétiques,
Revue Scientifique et Technique de la Défense, 3^{ème} trimestre 1992, pp 145-157
- [3] GRAINDORGE H.
Exposé : Synthesis of High Density Nitrogen Heterocyclic Compunds
Energetic Materials Workshop, 27-29 janvier 1998, 25 p
- [4] MEZGER M.J., NICOLICH S.M., GEISS D.A., HATCH R.L., LEE K.E.
Performance and hazard characterisation of CL20 formulations
Int.Annu.Conf. ICT, 1999, 30, pp 4/1 - 4/14
- [5] Symposium ADPA on Energetic Materials Technology (1994, Orlando)
ATWOOD A.I., CURRAN P.O., CHAN M.L., REED R., BOGGS T.L.
Combustion of CL20 and CL20 propellant formulations
Naval Air Warfare Center, Orlando (Floride), 1994, pp 70-75
- [6] BOURASSEAU S.
A systematic procedure for estimating the standard heats of formation in the condensed state of non aromatic polynitro compounds
J.Energ.Mat, 1990, vol 8, n°5, pp 416 –441
- [7] ZHAO Xinqi, CHI Nicheng
Crystal and molecular Structures of ϵ HNIW
Chinese Science Bulletin, 1996, vol 41, n°7, pp 574-576
- [8] LOBBECKE S., BOHN M.A., PFEIL A., KRAUSE H.
Thermal Behaviour and Stability of HNIW (CL20)
Int.Annu.Conf. ICT 29th Energetic Materials, 1998, pp 145/1–145/15
- [9] KORSOUNSKII BL., NEDELKO V.V., CHUKANOV N.V., LARIKOVA T.S., VOLK F.
Kinetics of thermal decomposition of Hexanitrohexaazaisowurtzitane
Russ.Chem.Bull, 2000, vol 49, n°5, pp 812-818

[10] NIELSEN A.T., NISSAN R.A., VANDERAH D.J., COON C.L., GILARDI R.D., GEORGE C.F., FLIPPEN-ANDERSON J.

Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines .2. Formation of 2.4.6.8.10.12-Hexabenzyl-2.4.6.8.10.12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecanes from Glyoxal and Benzylamines^{1,2}

J.Org.Chem, 1990, pp 1459-1466

[11] BESCOND P., GRAINDORGE H., MACE H.

Procédé d'obtention de la forme polymorphe epsilon de l'Hexanitrohexaazaisowurtzitane

Demande de Brevet, 1997, pp 1-24

[12] Symposium ADPA on Energetic Materials Technology (1994, Orlando)

WARDLE R.B., JOHNSTONE G., COLLINGNON S.

Development of the Caged Nitramine Hexanitrohexaazaisowurtzitane

Naval Surface Warfare Center, Orlando (Floride), 1994, pp 259-264

[13] CHAN M.L., TURNER A.D.

Preparation of fine particulate of CL-20

UNITED STATES SECRETARY OF THE NAVY, Brevet, 1997, pp 1-5

[14] MACE H.

Etude CL2089 : premiers essais de faisabilité en formulation

Document SNPE, 1993, pp 1-7

[15] MACE H., GRAINDORGE H.

CR de la réunion du 18/12/98 à SNPE Sorgues : Campagne CL20 et PAG

Document SNPE, 1999, pp 1-7

[16] CABIOCH R., LESCOP P.

Essais spécifiques pour la sécurité du procédé de synthèse du CL20 au Demi Grand de Sorgues

Document SNPE, 1998, pp 1-13

[17] GOLFIER M.

Revue de P.S.I. : Formulation du CL2089

Document SNPE, 1994, pp 1-4

[18] Symposium National Defense Industrial Association Energetic Materials (2000, San Antonio)

JACOB G., LACROIX G., DESTOMBES V., CAGNON G., DUMAS S.

Chemical and polymorphic Characterization of CL20

San Antonio (Texas), 2000, 14 p

- [19] LEE K.E., HATCH R.L., MEZGER M., NICOLICH S.
High performance explosive formulations and articles containing 2,4,6,8,10,12- Hexanitro-
hexaazaisowurtzitane
CORDANT TECHNOLOGIES INC, Brevet, 1998, pp 1-22
- [20] Symposium NDIA Intensive Munitions and Energetic Materials Technology symp. (1997,
Tampa)
NICOLICH S.M., MEZGER M., GEISS D.A., LEE K.
High energy PATHX (Picatinny Arsenal / Thiokol) CL20 formulations
Tampa (Floride), 1997, 6 p
- [21] DEMOL Gauthier, SANDUSKY Harold W.
Physical and chemical microstructural damage in pressed CL20 explosives
AIP Conf.Proc., 2000, 505 (Shock Compression of Condensed Matter, Pt.2), pp 715-718
- [22] Colloque Polymorphisme et Morphologie (16-18 déc 2002, Lyon, 231 p)
LEGENDRE B.
Méthodes d'élaboration et utilisation des diagrammes de phases
Lyon, Colloque Polymorphisme et Morphologie, 2002, pp 25-48
- [23] Colloque Polymorphisme et Morphologie (16-18 déc 2002, Lyon, 231 p)
VEESLER S., PUEL F., FEVOTTE G.
Procédés et contrôle de cristallisation pour l'obtention d'une forme déterminée
Lyon, Colloque Polymorphisme et Morphologie, 2002, pp 51-78
- [24] BOISTELLE R., CROSNIER J., FUNCK BRENTANO J.L., BACH J.F., GRUNFELD J.P.
Actualités néphrologiques
Ed Flammarion Médecine Sciences, 1985, pp 159-202
- [25] YU L.
Color Changes Caused by Conformational Polymorphism : Optical-crystallography Single –
crystal Spectroscopy and Computational Chemistry
J.Phys.Chem.A, 2002, vol 106, pp 3544-3550
- [26] MITCHELL C.A., YU L., WARD M.D.
Selective Nucleation and Discovery of Organic Polymorphs through Epitax Single Crystal Sub-
strates
J.Amer.Chem.Soc., 2001, vol 123, n°44, pp 10830-10839

[27] LAURENT B.

La lettre de Thermo Optek

Bulletin périodique d'informations de Thermo Optek EURL, sept 2002, n°14, 16 p

[28] Colloque Polymorphisme et Morphologie (16-18 déc 2002, Lyon, 231 p)

LE PARLOUËR P.

Méthodes thermiques et calorimétriques pour la détermination du polymorphisme

Lyon, Colloque Polymorphisme et Morphologie, 2002, pp 115-122

[29] GIRON D.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, vol 64, pp 37-60

[30] Colloque Polymorphisme et Morphologie (16-18 déc 2002, Lyon, 231 p)

VEESLER S., PUEL F., FEVOTTE G.

Procédés et contrôle de cristallisation pour l'obtention d'une forme déterminée

Cambridge Crystallographic Data Center : www.ccdc.cam.ac.uk.

Lyon, Colloque Polymorphisme et Morphologie, 2002, pp 51-78

[31] OYUMI Y., BRILL T.B., RHEINGOLD A.L.

Thermal Decomposition of Energetics Materials 9. Polymorphism crystal, Structures and Thermal Decomposition of Polynitroazabicyclo[3.3.1]nonanes

J.Phys.Cem., 1986, vol 90, pp 112526-2533

[32] KONAREV A.V., AMISIMOVA I.N., GAVRILOVA V.A., VACHRUSHEVA T.E., KONECHNAYA G. YU, LEWIS M., SHEWRY P.R.

Serine proteinase inhibitors in the composite : distribution, polymorphism properties

Phytochemistry, 2002, vol 59, pp 3279-292

[33] POLITZER P.

Computational studies of energetic nitramines

Report, Order N°AD-A241870, 1991, 40 p

[34] ARNAUTOVA Elena A., PIVINA Tatyana S., DZYABCHENKO Alexander V.

Theoretical modeling of conformational polymorphism in HNIW (CL-20)

International pyrotechnics seminars proceedings, 1996, n°22, pp 43-56

[35] PIVINA Tatyana S., ARNAUTOVA Elena A., DZYABCHENKO Alexander V.

Computer modeling of possible polymorphic transformations in HNIW (CL-20)

Int.Annu.Conf. ICT 27th Energetic Materials, 1996, pp 39/1-39/12

[36] FOLTZ M.Frances

Thermal stability of epsilon.-Hexanitrohexaazaisowurtzitane in an Estane formulation

Propellants Explosives Pyrotechnics, 1994, vol 19, n°2, pp 63-69

[37] HOLTZ E.V., ORNELLAS D., FOLTZ M.F., and CLARKSON J.E.

The solubility of ϵ -CL20 in Selected Materials

Propellants Explosives Pyrotechnics, 1994, vol 19, pp 206-212

[38] FOLTZ M.Frances, COON Clifford L., GARCIA Frank, NICHOLAS III Albert L.

The Thermal stability of the Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane, part I

Propellants Explosives Pyrotechnics, 1994, vol 19, n°1, pp 19-25

[39] RYZHKOV Lev R., McBRIDE J.Michael

Low-Temperature Reactions in Single Crystals of Two Polymorphs of the Polycyclic Nitramine

^{15}N -HNIW

J.Phys.Chem, 1996, vol 100, n°1, pp 163-169

[40] RICE Betsy M., PAI Sharmila V., HARE Jennifer

Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations

Combust. Flame, 1999, vol 118, n°3, pp 445-458

[41] JALOVY Zdenek, ZEMAN Svatopluk

Prediction of heat of fusion of polynitro derivates of polyazaisowurtzitane

Theory Pract.Energ.Mater., Proc.Int.Autumn Semin. Propellants Explosives Pyrotechnics, 3rd

1999, pp 160-168

[42] PIACENZA G., JACOB G., GRAINDORGE H., BLAIVE B., GALLO R.

Molecular mechanics versus volume additivity methods in prediction of energetic materials density. Comparative analysis, and improvements for solids and liquids

Int.Annu.Conf. ICT 28th Combustion and Detonation, 1997, pp 123/1-123/14

[43] ZEMAN Svatopluk

Analysis and prediction of the Arrhenius parameters of low-temperature thermolysis of nitramines by means of the ^{15}N NMR spectroscopy

Thermochim.Acta, 1999, vol 333, n°2, pp 121-129

[44] PATIL D.G., BRILL T.B.

Thermal decomposition of energetic materials 59. Characterization of the residue of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

Combust. Flame, 1993, vol 92, n°4, pp 456-458

[45] BRILL T.B.

Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

Combust. Flame, 1991, vol 87, pp 145-151

[46] Symposium ADPA on Energetic Materials Technology (1995, Phoenix)

OSTMARK H., BERGMAN H., SJOBERG P.

Sensitivity and Spectroscopic Properties of the (beta)- and (epsilon)-Polymorphs of HNIW
Phoenix (Arizona), 1995, pp 75-81

[47] NEDELKO V.V., CHUKANOV N.V., KORSOUNSKII B.L., LARIKOVA T.S., VOLK F.

Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

Int.Annu.Conf. ICT 31st Energetic Materials, 2000, pp 9/1 – 9/9

[48] YUANJIE Shu, DUBIKHIN V.V., NAZIN G.M., MANELIS G.B.

Thermal decomposition of secondary nitramines in solutions

Int.Annu.Conf. ICT 31st Energetic Materials, 2000, pp 7/1 – 7/13

[49] Sécurité Pyrotechnique

Législation et réglementation,

Paris : les éditions des Journaux Officiels, 1997, 124 p.

[50] LE ROY M.

Point sur le Programme de Sécurité Intégrée du CL2089

Document SNPE note interne, 1995, pp 1-6

[51] RUSSEL T.P., MILLER P.J., PIERMARINI G.J., BLOCK S.

Pressure/Temperature Phase Diagram of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

J.Phys.Chem., 1993, vol 97, n°9, pp 1993-1997

[52] RUSSEL T.P., MILLER P.J., PIERMARINI G.J., BLOCK S.

Pressure/Temperature Reaction Phase Diagrams for several nitramines compounds

Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 1993, vol 296, pp 199-213

[53] FOLTZ M.Frances, COON Clifford L., GARCIA Frank, NICHOLAS III Albert L.

The thermal stability of the polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane part II

Propellants Explosives,Pyrotechnics, 1994, vol 19, n°3, pp 133-144

CARACTERISATION DES FORMES POLYMORPHES DU CL20

SOMMAIRE

INTRODUCTION

II - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

2.1 - Principe du MEB

2.2 - Application

2.3 - Expérimentation

2.3.1 - Caractéristiques du M.E.B. (JEOL JSM 5300)

2.3.2 - Eléments constitutifs du M.E.B. (JEOL JSM 5300)

2.3.3 - Mode opératoire

2.3.3.1 - Préparation de l'échantillon

2.3.4 - Résultats et discussion

2.3.4.1 - Forme alpha (CL2089)

2.3.4.2 - Forme bêta (CL2089)

2.3.4.3 - Forme gamma (CL2089)

2.3.4.4 - Forme epsilon (CL2089)

2.3.4.5 - Impureté pentanitree

2.4 - Conclusion

III - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)

3.1 - Principe de l'HPLC

3.2 - Application

3.3 - Expérimentation

3.3.1 - Appareillage

3.3.2 - Mode opératoire

3.3.2.1 - Préparation de l'échantillon

3.3.2.2 - Conditions opératoires employées

3.3.2.3 - Injections

3.3.3 - Résultats et discussion

3.4 - Conclusion

IV - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

4.1 - Introduction

4.2 - Principe

4.2.1 - Analyse thermique différentielle ATD

(ou DTA pour Differential Thermic Analysis)

4.2.2 - *Analyse calorimétrique différentielle ACD
(ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry)*

4.3 - Comparaison DTA/DSC

4.4 - Traitement et exploitation des thermogrammes

4.5 - Applications

4.6 - Conclusion

4.7 - Expérimentation

4.7.1 - *Conditions opératoires*

4.7.2 - *Résultats et discussion*

4.8 - Conclusion

V - CINÉTIQUE THERMIQUE EN TRANSMISSION IR

5.1 - Principe

5.2 - Applications

5.3 - Expérimentation

5.3.1 - *Appareillage*

5.3.2 - *Mode opératoire*

5.3.2.1 - Préparation de l'échantillon

5.3.2.2 - Conditions opératoires

5.4 - Résultats et discussion

5.5 - Conclusion

VI - COUPLAGE ATG/IR

6.1 - Principe

6.2 - Expérimentation

6.2.1 - *Appareillage*

6.2.2 - *Mode opératoire*

6.2.2.1 - Préparation de l'échantillon

6.2.2.2 - Conditions opératoires

6.3 - Résultats et discussion

CONCLUSION

Références bibliographiques

INTRODUCTION

Pour caractériser les 4 formes polymorphes solides du CL20 nous avons employé différentes méthodes analytiques :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) qui renseigne sur l'aspect des cristaux de l'échantillon.
- La chromatographie liquide (HPLC) qui donne la pureté chimique de l'échantillon.
- L'analyse thermique différentielle (ATD) qui renseigne sur le comportement thermique de l'échantillon et ses possibles transitions polymorphiques.
- La cinétique thermique couplée à l'IRTF (en transmission) qui renseigne sur les possibles transitions polymorphiques de l'échantillon (identification de la forme polymorphe présente). Cette technique permet l'étude du comportement de l'échantillon en fonction de la température.
- Le couplage analyse thermogravimétrique/IRTF qui permet l'étude de la décomposition thermique de l'échantillon.

II - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

2.1 - Principe du MEB

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons finement focalisé qui provoque l'émission d'électrons secondaires rétrodiffusés (Rayons X). Ces interactions électron/matière constituent des signaux qui sont détectés et envoyés sur un écran cathodique sous forme d'un signal modulé en intensité pour former une image de l'échantillon. Le grandissement est déterminé par le rapport de la largeur de balayage de l'écran à la largeur de balayage de la sonde sur l'échantillon. Le schéma de principe du M.E.B. est illustré figure 12.

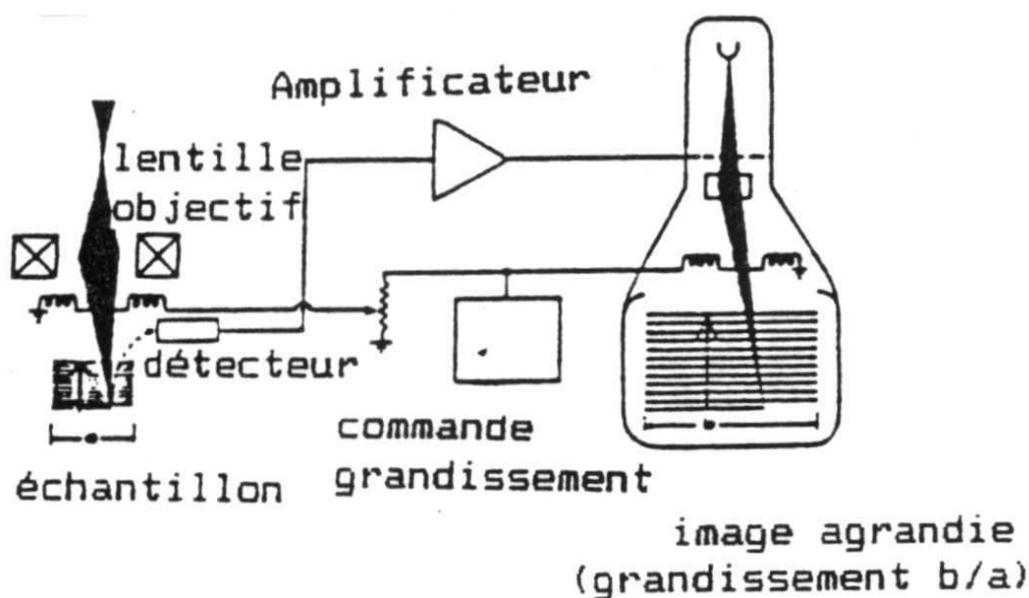


Figure 12 : principe du microscope électronique à balayage (MEB)

2.2 - Application

Cette technique permet de visualiser un échantillon et nous renseigne sur la dimension et la forme cristalline de ce dernier.

2.3 - Expérimentation

2.3.1 - Caractéristiques du MEB (JEOL JSM 5300)

Le tableau 6 résume les caractéristiques du MEB JEOL JSM 5300 que nous avons utilisé au CRB. La figure 13 est une photographie du MEB JEOL JSM 5300.

Tableau 6 : caractéristiques du MEB JEOL JSM 5300

Emission	Milieu	Résolution	Contraste	Lentilles	Epaisseur échantillon	Préparation échantillon
Faisceau d'électrons	Vide ($<10^{-4}$ Pa)	Approx. 100nm	Effet d'électrons secondaires	Electro-magnétiques	10mm max	Relativement facile



Figure 13 : microscope électronique à balayage (MEB) JEOL

2.3.2 - Eléments constitutifs du MEB (JEOL JSM 5300)

- Un système optique électronique constitué : d'un canon à électron = source du faisceau d'électrons, d'un système de lentilles pour former une sonde d'électrons fine, d'un système de balayage qui commande le grandissement,
- une platine porte échantillon,
- un système de visualisation et d'enregistrement constitué : d'un détecteur qui détecte le signal généré lors de l'interaction de la sonde électronique avec l'échantillon, qui convertit le signal en un signal électronique et l'amplifie, d'un panneau de visualisation et d'un panneau de commande,
- un système de vide et de contrôle pour effectuer le pompage jusqu'au vide de travail.

La figure 14 donne la composition du microscope électronique à balayage.

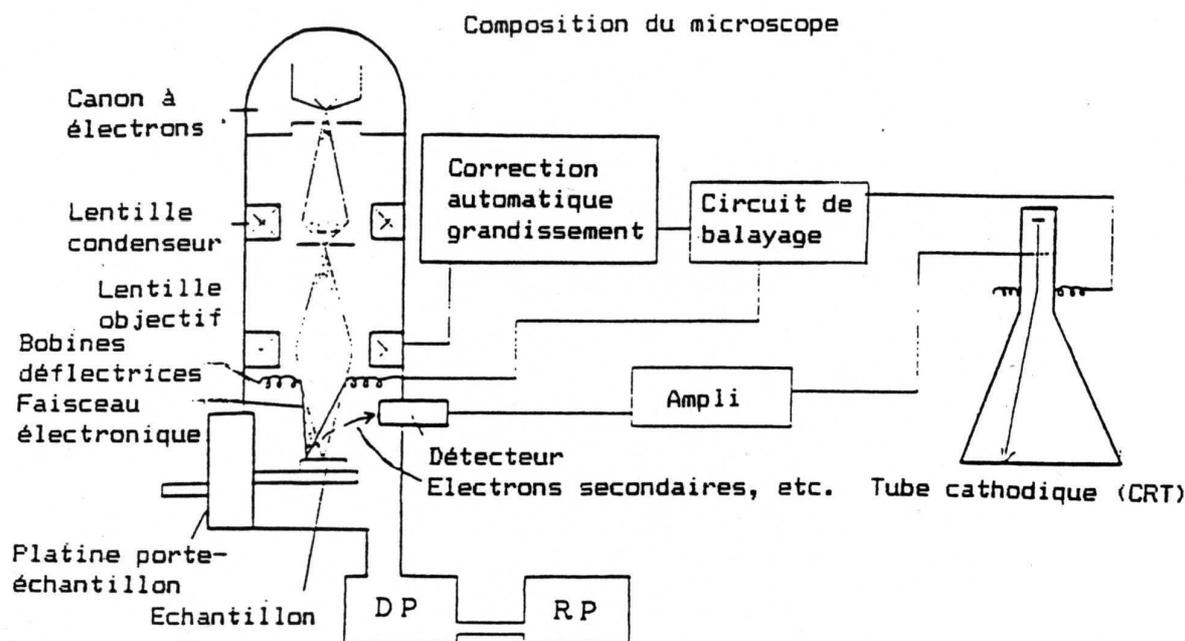


Figure 14 : composition du microscope électronique à balayage (MEB)

2.3.3 - Mode opératoire

Les échantillons de CL20 analysés sont les 4 formes polymorphes étalons utilisées pour mettre au point la méthode de dosage du polymorphisme du CL20 (cf partie 3 plan de mélange n°2).

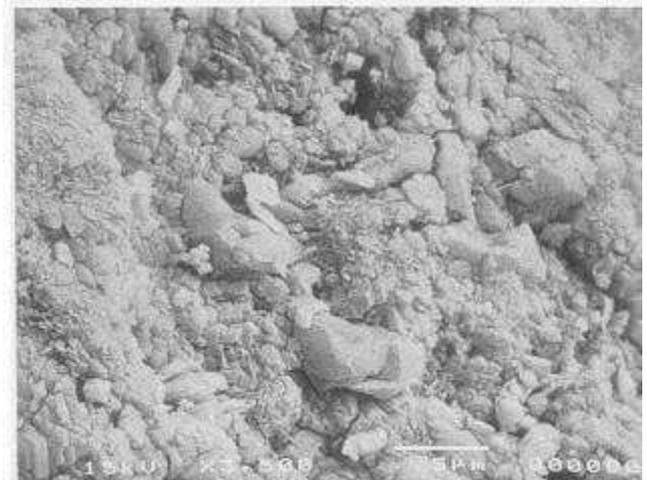
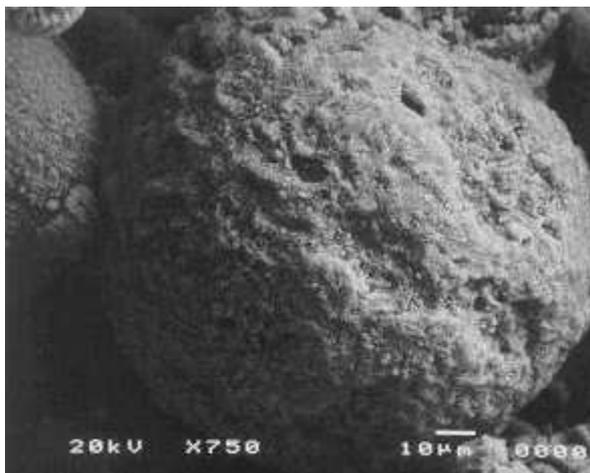
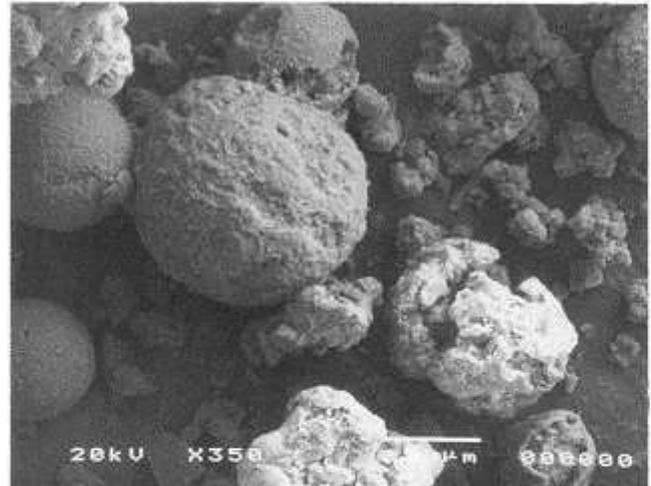
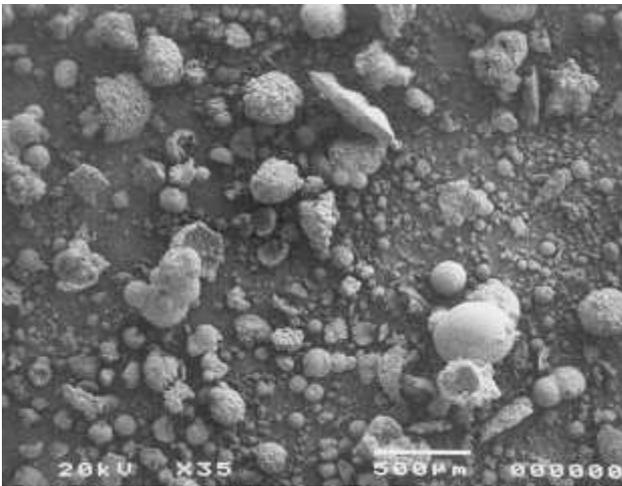
Les échantillons de CL20 non conducteurs doivent être recouvert en surface d'un film conducteur, de l'ordre de 5 à 30 μ m, par pulvérisation cathodique (l'électrode de pulvérisation est constituée d'une feuille d'or). Cette opération permet d'éviter les charges de surface, de réduire l'effet thermique dû au faisceau électronique et d'améliorer le rendement d'électrons secondaires.

2.3.3.1 - Préparation de l'échantillon

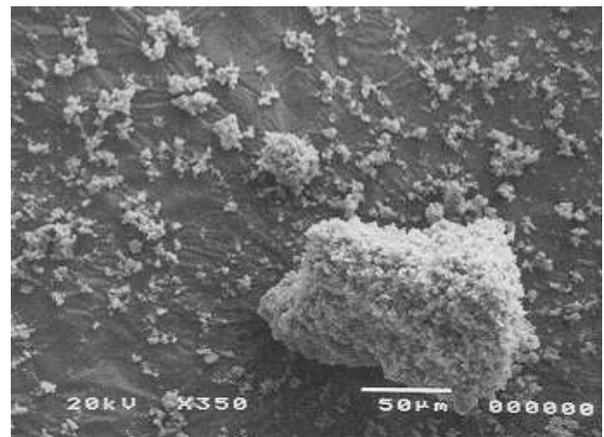
- l'échantillon est déposé sur une bande adhésive double face découpée à la dimension du porte échantillon et fixée sur celui-ci.
- la surface de l'échantillon est métallisée par dépôt d'une couche d'or dont l'épaisseur dépend du temps d'exposition et de l'intensité du courant de l'enceinte de dépôt (90s sous une intensité de 50mA).

2.3.4 - Résultats et discussion

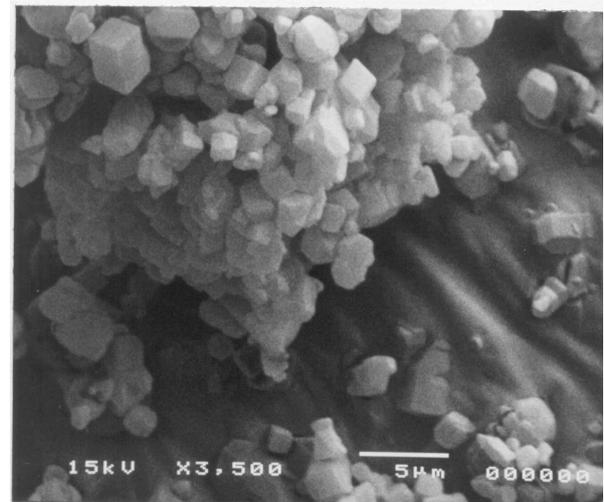
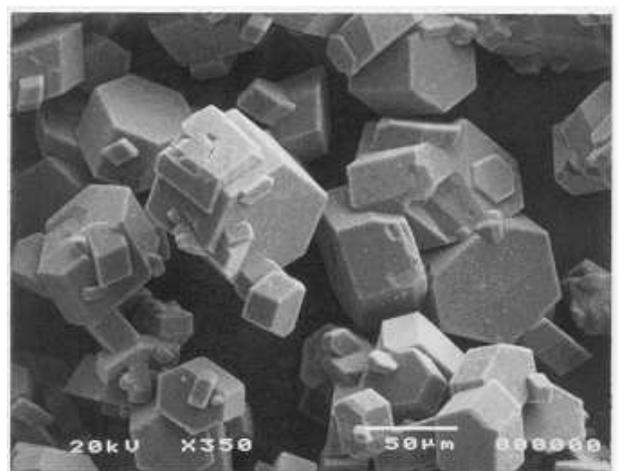
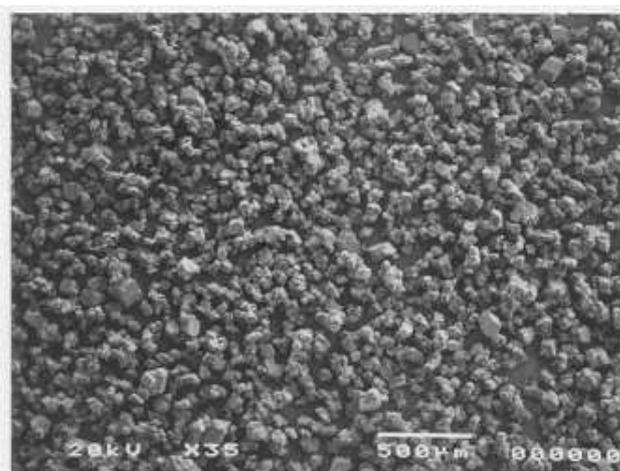
2.3.4.1 - Forme alpha (CL2089)

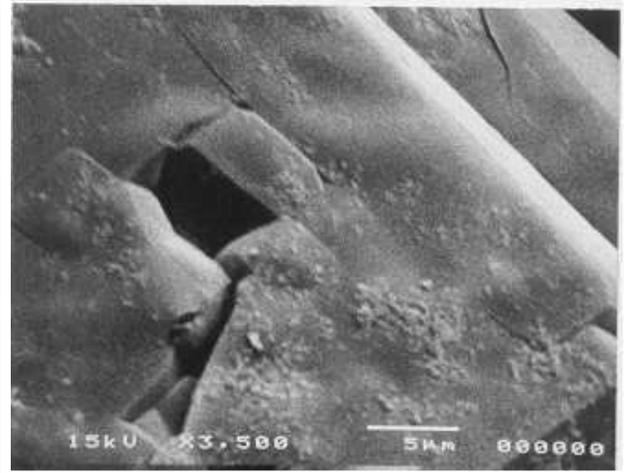
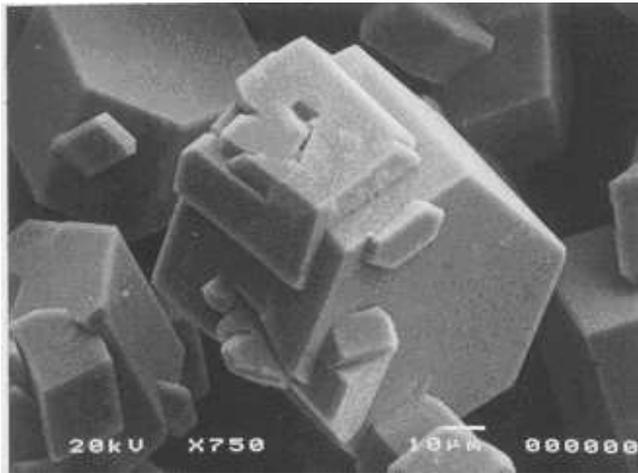


Commentaires : le CL20 alpha a l'aspect de billes sphériques. Le diamètre maximum de ces sphères peut être évalué à 450 μm environ. Les grains sont très friables, cassants. Au grossissement 3500 l'état de surface montre une rugosité importante et une tendance à l'effritement.

2.3.4.2 - Forme bêta (CL2089)

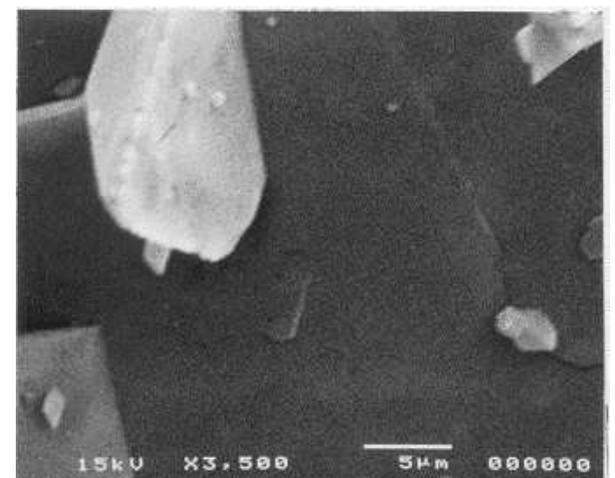
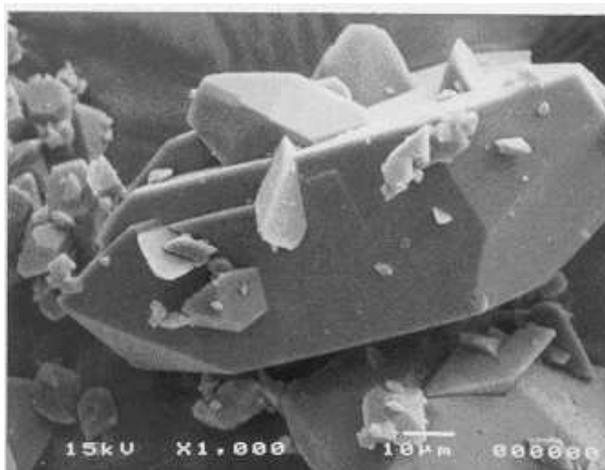
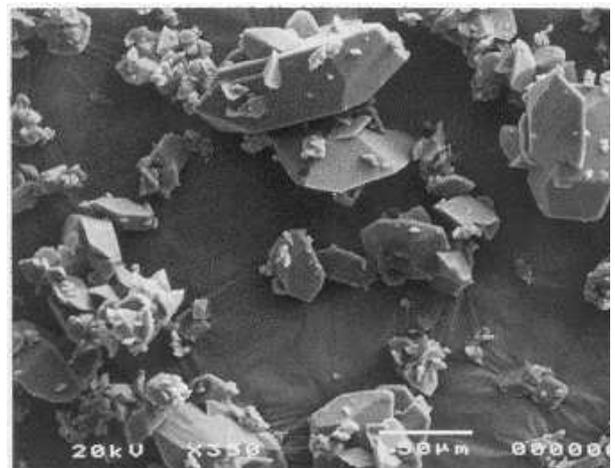
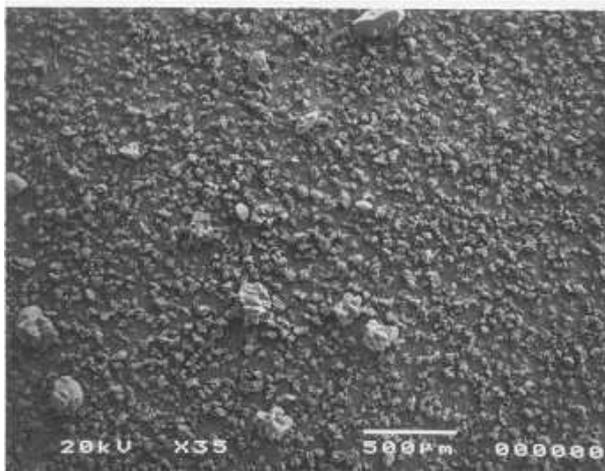
Commentaires : le CL20 bêta se présente sous la forme de cristaux aux arêtes vives : (grossissement 3500) cristaux cubiques ou parallélépipédiques assez purs. La dimension maximale d'une arête d'un cristal cubique est d'environ 1,8 μm. Ces cristaux peuvent être isolés ou réunis en agrégats ou agglomérats.

2.3.4.3 - Forme gamma (CL2089)



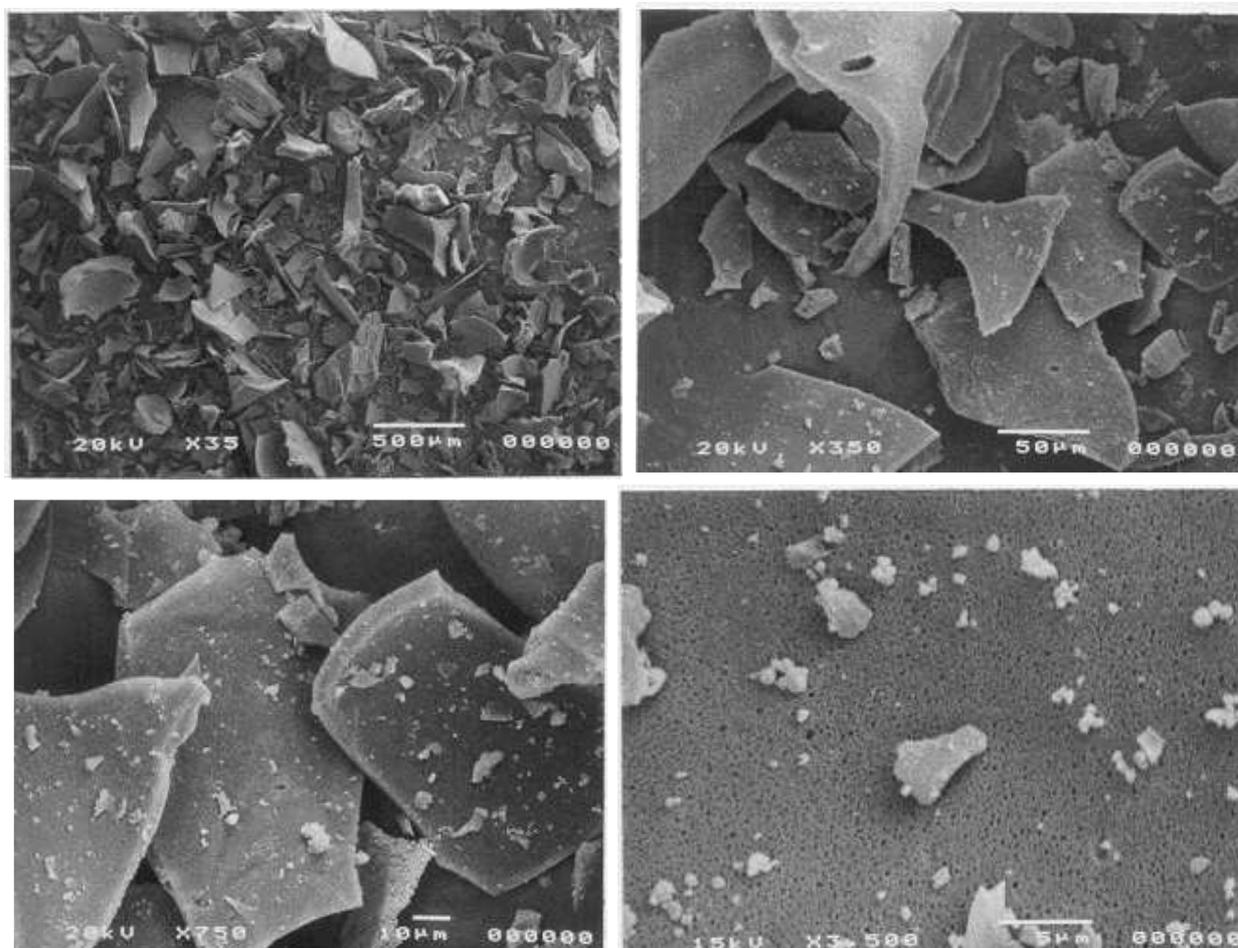
Commentaires : les cristaux de la forme polymorphe gamma présentent des faces hexagonales très pures. La dimension maximale d'une arête de cette face peut être estimée à 30µm environ. Ces cristaux sont isolés ou agglomérés (maclés) avec des cristaux de taille inférieure.

2.3.4.4 - Forme epsilon (CL2089)



Commentaires : le CL20 epsilon n'a pas de forme particulière. Les cristaux observés présentent des arêtes vives. Leur taille maximum est d'environ 170 μ m. Ils peuvent s'agglomérer prenant ainsi l'aspect de "rose de sable".

2.3.4.5 - Impureté pentanitree



Commentaires : cette impureté pentanitree se présente sous la forme de plaques minces ou lamelles. A fort grossissement la surface apparaît criblée de microporosités.

2.4 - Conclusion

Les échantillons de CL20 analysés sont les 4 formes polymorphes étalons utilisées pour mettre au point la méthode de dosage du polymorphisme du CL20 (cf partie 3 plan de mélange n°2), les résultats obtenus ne sont pas représentatifs de l'ensemble des lots d'allotropes du CL20, mais spécifiques à ces 4 lots de CL20.

La microscopie électronique à balayage permet d'illustrer les formes cristallines orthorhombiques ou monoclinique des formes polymorphes du CL20, elle met en évidence des structu-

res polycristallines fortement maclées. Cependant, si la microscopie électronique à balayage permet bien d'identifier une forme, elle ne permet pas d'effectuer un dosage quantitatif du polymorphisme du CL20.

Nous allons maintenant nous intéresser aux informations fournies par la *Chromatographie en Phase Liquide Haute performance CPLH (en anglais HPLC)*.

III - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)

3.1 - Principe de l'HPLC

La chromatographie permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces composés lors de leur partage entre une phase mobile dans la quelle ils sont solubles et une phase stationnaire (ou fixe) qui exerce sur eux un effet retardateur. Au moyen d'une mise en œuvre adéquate, l'opération élémentaire de partage est répétée un grand nombre de fois d'une manière logique et automatique. Les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes sous les effets antagonistes de la phase mobile et de la phase fixe qui sont non miscibles entre elles. Ils sont alors séparés. Si la phase fixe est polaire on dit que l'on travaille en phase normale, si elle est apolaire on travaille en phase inverse. On parle de chromatographie liquide quand la phase mobile est liquide, constituée par un solvant pur ou le plus souvent par un mélange de solvant. La phase stationnaire peut être de trois types : soit un solide adsorbant, soit un gel, soit un solide à la surface duquel est greffé des molécules appropriées. D'où l'existence de plusieurs « types » de CPL (figure 15).

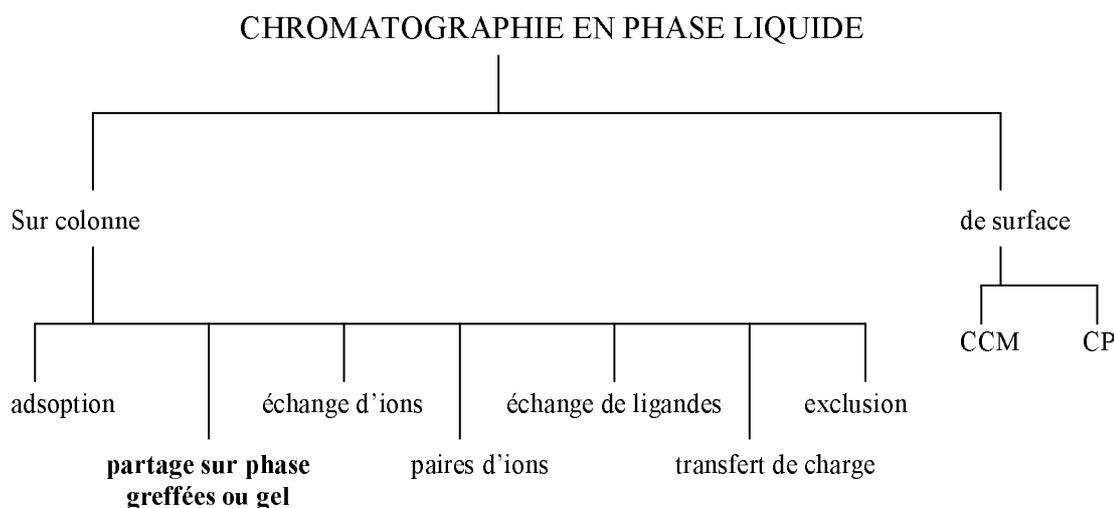


Figure 15 : classification des méthode CPL

Contrairement à la CPG (chromatographie en phase gazeuse) la CPL n'est pas limitée par la volatilité de l'échantillon ou par la stabilité thermique. En CPL il y a interaction du soluté avec la phase stationnaire (comme en CPG) et la phase mobile. L'avantage de la CPL vient de ce que la préparation de l'échantillon avant son injection est plus simple. La CPL est très utilisée pour les molécules de hauts poids moléculaires ou thermolabiles et pour les substances ionisées (protéines, vitamines, explosifs et propergols, acides aminés, etc.).

L'évolution technologique a permis de réaliser des supports solides de taille allant couramment jusqu'à 5 micromètres, impliquant des pressions de travail élevées pour obtenir le débit désiré de la phase liquide. On réalise ainsi des séparations beaucoup plus rapides avec une meilleure résolution, d'où le nom de chromatographie en phase liquide haute performance ou HPLC. Pour notre étude nous avons employé des colonnes de gels de silice greffée (silice greffée C18) ou des polymères (gels).

Le chromatogramme traduit l'évolution, en fonction du temps, de l'intensité du signal de détection qui dépend de la concentration instantanée du solide en sortie de colonne.

On peut trouver des informations complètes sur la théorie des phénomènes mis en jeu et les pratiques de la chromatographie en phase liquide dans les ouvrages de R.ROSSET et coll. intitulé « Chromatographies en phase liquide et supercritique » [1] et de F.ROUËSSAC et coll. intitulé « Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes Cours et exercices » [2].

3.2 - Application

Comme pour les autres techniques chromatographiques, l'HPLC permet de séparer les différents composés d'un échantillon et d'analyser quantitativement cet échantillon.

L'évolution actuelle de l'HPLC est matérielle et surtout logicielle pour l'exploitation des chromatogrammes. La revue SPECTRA ANALYSE [3] fait une mise au point sur l'« Accélération du développement de méthodes en chromatographie liquide ». Perkin Elmer a mis au point un nouveau logiciel « le TURBO METHOD DEVELOPMENT (TMD) » qui permet de réduire grandement le temps et l'effort nécessaire au développement de méthode en HPLC grâce à une interface utilisateur intuitive.

3.3 - Expérimentation

3.3.1 - Appareillage

L'appareil d'HPLC que nous avons utilisé se compose d'une pompe Waters 600 E, d'une vanne d'injection à boucle de 20 μ l, d'une colonne de silice greffée C18 de marque LICHROSPHERE 100 RP 18 de 4mm de diamètre, de 5 μ m de diamètre de particule et de 12,5cm de longueur, d'un détecteur UV à longueur d'onde variable PU 4021 et d'un ordinateur enregistreur.

3.3.2 - Mode opératoire

3.3.2.1 - Préparation de l'échantillon

Dissoudre environ 50mg de CL2089 dans 25ml d'acétonitrile de qualité HPLC, puis diluer à raison d'environ 5ml de solution mère pour 20ml d'éluant.

3.3.2.2 - Conditions opératoires employées

Eluant [eau de qualité HPLC - acétonitrile 60/40+0,1% d'acide phosphorique (H_3PO_4 à 85%)], débit de 1ml.mn⁻¹, détecteur UV à 230nm.

3.3.2.3 - Injections

Injecter 3 fois 20 μ l de chacune des solutions à analyser, ainsi que les produits de référence tels que le « Penta » (le monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane) et le « Tétra » (le diacetyltetranitrohexaazaisowurtzitane), impuretés du CL20 (cf & 1.2.2.1 partie bibliographique et annexe 6), afin de déterminer le temps de rétention des différentes impuretés.

3.3.3 - Résultats et discussion

La pureté de l'échantillon exprimée en % corrigé par normalisation interne, est obtenue en multipliant la surface du pic de pentanitré par 6/5 (son coefficient de réponse étant 5/6 de celui du CL20) et celles des tétra par 6/4 (le coefficient de réponse étant 4/6 de celui du CL20) ; les pourcentages retenus tiennent compte des nouvelles valeurs pour le pentanitré et pour le tétra.

Le chromatogramme reporté figure 16 donne l'ordre de sortie des impuretés les plus courantes du CL20. Les résultats obtenus pour les quatre formes polymorphes du CL20 analysés sont donnés dans le tableau 7 :

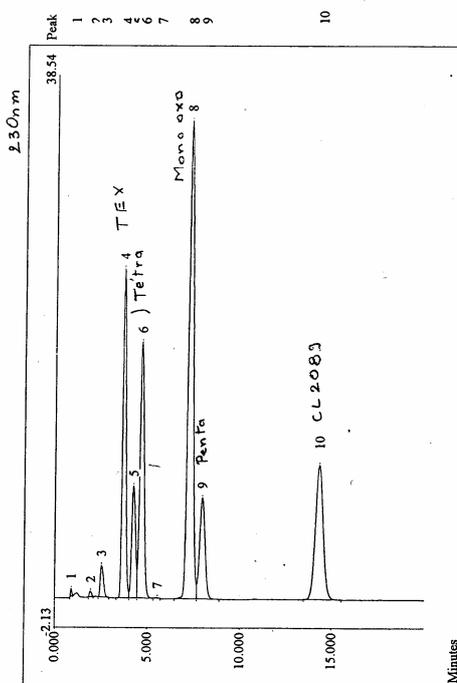


Figure 16 : chromatogramme obtenu

Référence	PURETE CHIMIQUE (HPLC %)
E1 (epsilon)	99.48 (PN : 0.35)
G1 (gamma)	99.48 (PN : 0.31)
A1 (alpha)	99.48 (PN : 0.31)
B1 (bêta)	99.49 (PN : 0.31)

Tableau 7 : pureté chimique des formes polymorphes

D'après les résultats reportés tableau 7, les échantillons de CL20 analysés sont **purs** à environ 99,5 % .

3.4 - Conclusion

L'HPLC permet de déterminer la pureté chimique des échantillons de CL20, mais elle ne permet pas de différencier les différentes formes polymorphes qui n'ont d'existence qu'à l'état solide. Seule une mesure de CL20 globale (Σ 4 formes) est réalisable, le dosage en chacune des formes est impossible.

Nous allons maintenant nous intéresser aux possibilités offertes par les méthodes thermiques et tout particulièrement, dans un premier temps, à *l'analyse thermique différentielle ATD*.

IV - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

4.1 - Introduction

Selon l'ICTA (International Confederation of Thermal Analysis) [4] dont l'un des buts est de coordonner les efforts de nomenclature et de normalisation dans ce domaine, « l'analyse thermique couvre un ensemble de techniques dans lesquelles la propriété physique d'une substance est mesurée pendant que la substance suit un programme de température contrôlée dans une atmosphère définie » (figure 17). Parmi ces techniques l'analyse thermique différentielle (DTA) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) tiennent une place de choix.

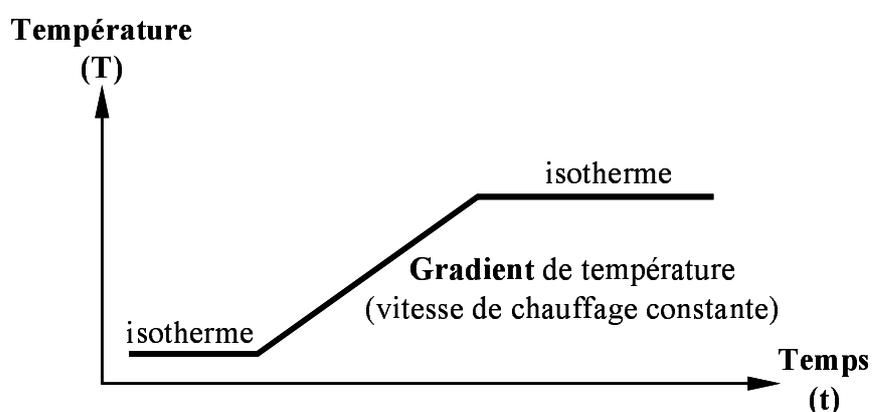


Figure 17 : programme de température

4.2 - Principe

Le but de l'analyse thermique est d'enregistrer la chaleur absorbée ou dégagée par un changement d'état d'une substance (fusion, cristallisation) ou par une réaction chimique (polymérisation, décomposition). Son principe consiste à enregistrer un écart de température éventuel entre

un échantillon susceptible de subir un changement d'état et une substance de référence lorsqu'ils sont chauffés simultanément.

4.2.1 - Analyse thermique différentielle ATD (ou DTA pour Differential Thermic Analysis)

L'ATD, décrite en 1887 par LE CHATELIER [5], mesure une différence de température, notée ΔT , entre une référence et un échantillon à analyser, l'échantillon et la référence étant chauffés par la *même source* [6]. L'ATD classique ne permet de faire que des analyses qualitatives. Grâce à M.BOERSMA, en 1955 cette technique a beaucoup évolué [6] :

- les thermocouples employés sont plus sensibles ;
- plusieurs thermocouples sont associés et positionnés de façon à avoir le meilleur contact thermique (flux thermique).

L'éventail des analyses possible s'est considérablement élargi ; pour ce type d'ATD le signal obtenu correspond à la conversion du ΔT en flux thermique (ΔQ) grâce à une fonction mathématique (F_i) qui intègre les conditions expérimentales (nature du creuset, nature du gaz) et la constante de l'appareil. C'est ainsi que l'évaluation quantitative des énergies des pics est devenue possible [6].

Les nouveaux appareils de DTA quantitative (souvent abusivement nommés « DSC » par les constructeurs !) présentent une meilleure détection du flux thermique lié à la réaction de l'échantillon. Les schémas de principes des appareils sont décrits par la figure 18.

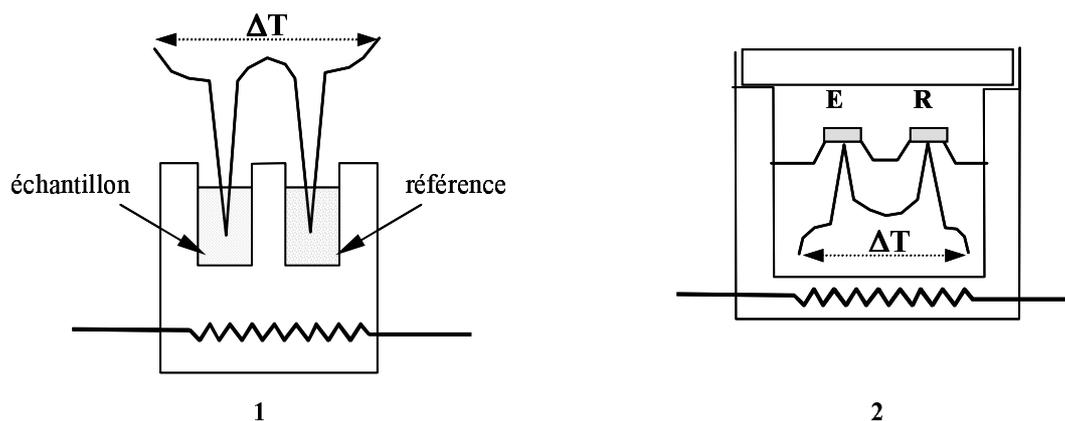


Figure 18 : appareil (1) ATD conventionnelle et (2) ATD BOERSMA

Le schéma détaillé de l'appareil utilisé pour notre travail (DSC20 de Mettler Tolédo) appartient à la famille des appareils de type 2 figure 18, il est reproduit figure 19. Ajoutons que les creusets peuvent être chauffés de deux façons :

- à température constante (isotherme), mode statique permettant d'accéder à la période d'induction des phénomènes ainsi qu'à la puissance thermique.
- par rampe de température programmée, mode dynamique permettant de déterminer les domaines de température dans lesquels un effet thermique se manifeste.

Les mesures que nous avons effectuées ont été faites en mode dynamique. Pour compléter l'information sur l'analyse thermique différentielle on peut se référer aux ouvrages [4, 6-9].

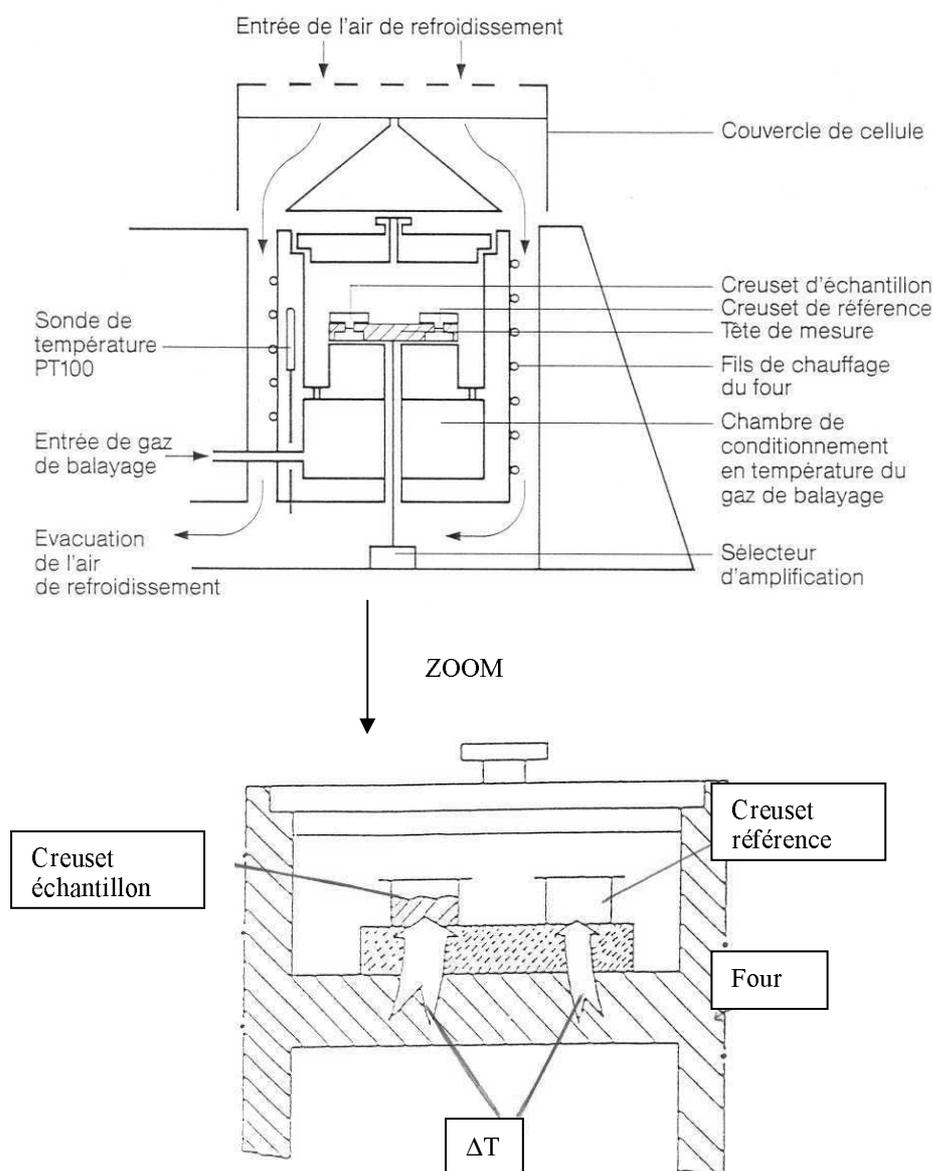


Figure 19 : schéma de principe de l'appareil DSC 20

4.2.2 - Analyse calorimétrique différentielle ACD (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry)

Contrairement à la DTA, la DSC décrite pour la première fois en 1964 comporte des *éléments de chauffage séparés* [6]. Le principe de la méthode est de maintenir une différence de

température nulle entre la référence et l'échantillon ($\Delta T = 0$). Pour ce faire, l'écart de température du à la réaction dans l'échantillon est mesuré par la différence de signal entre deux sondes sensibles (Pt-100 Ω), situées respectivement sous l'échantillon et sous la référence. Cette différence est immédiatement annulée par une variation de la puissance délivrée par les éléments de chauffage (notée D_p) [6]. D'où la notion de *calorimétrie* caractérisant cette méthode. Le signal obtenu en DSC correspond à cette différence de puissance. Les éléments constitutifs de l'appareil et le principe sont donnés dans la figure 20. Le dispositif de la DSC ne se différencie de celui de la DTA que par le fait que chacun des creusets à sa propre source de chauffage. La grandeur mesurée est la puissance délivrée pour que $\Delta T = 0$.

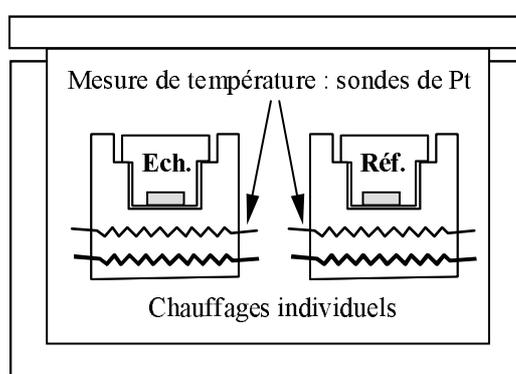


Figure 20 : schéma de principe d'un appareil de DSC

La DSC se trouve à l'intersection de 3 sciences : la cinétique, la thermique et la thermodynamique (figure 21).

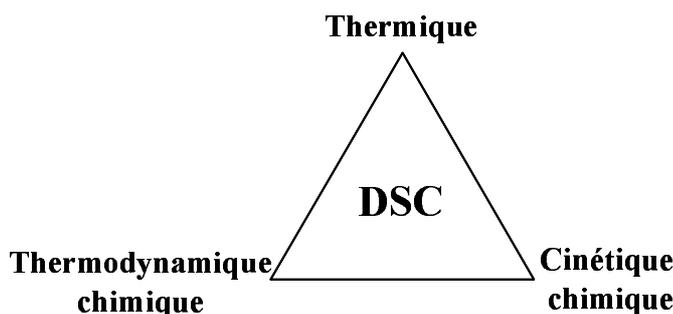


Figure 21 : les trois sciences intervenant en DSC

Pour compléter l'information sur l'analyse calorimétrique différentielle et ses dérivés (TMDSC ou ADSC...) on peut se référer aux ouvrages [6, 10, 11].

4.3 - Comparaison DTA / DSC

A la différence de la DTA, la DSC est une méthode calorimétrique qui permet (à l'aide d'un montage spécial) de mesurer la conductivité thermique d'un produit. Ces deux techniques permettent de mesurer la chaleur spécifique d'un produit (C_p ou $p =$ pression constante). Enfin, la DTA « moderne » parvient aux mêmes performances que la DSC pour les mesures quantitatives (mesures d'énergies de pics). Exemple : évaluation de la pureté d'un composé selon VAN'T HOFF.

4.4 - Traitement et exploitation des thermogrammes

Actuellement il est possible d'améliorer l'analyse thermique avec des creusets légers à faible inertie thermique, d'où une constante de temps du signal plus petite (sensibilité SDTA [12]). Les références les plus utilisées pour étalonner et contrôler l'appareil sont le Zinc et l'Indium. Enfin, pour le dépouillement et le traitement des thermogrammes, de nombreuses possibilités d'exploitation sont offertes par les logiciels en particulier en ce qui concerne les options d'intégration des pics. Pour l'analyse de thermogrammes en DSC, Mettler Tolédo décrit différentes interprétations de courbes pour des mesures dynamiques et pour des mesures isothermes [13].

4.5 - Applications

La DTA et la DSC sont employées dans de nombreux domaines : chimie en général, matériaux, agroalimentaire... Les techniques thermiques sont également précieuses en pharmacie, essentiellement pour le contrôle de pureté des matières premières et la caractérisation des matières actives (points de fusion). Dans le contexte de notre sujet, il est intéressant de noter le travail réalisé dans la revue USER COM de Mettler Tolédo [12] concernant l'étude de la composition cristalline du beurre et de la margarine par DSC. Il met en évidence les conséquences de la polymorphie sur le comportement à la fusion des triglycérides contenus dans le beurre et la margarine, l'importance et l'avantage de la DSC pour ce type d'étude.

En ce qui concerne le polymorphisme du CL20, rappelons :

1 – les travaux de M.F.FOLTZ et coll. [14, 15] qui ont étudié les transitions polymorphiques des formes du CL20, en équilibre dans un solvant, en fonction de la température. Ces auteurs utilisent ensuite la DSC et la microscopie sur platine chauffante pour confirmer leurs résultats. Les thermogrammes obtenus sont donnés en annexe 7.

2 – les travaux de H.OSTMARK et coll. [16] qui ont également étudié les transitions polymorphiques du CL20 en utilisant la DSC. Ils ont montré que la forme ϵ est plus stable que la forme β en effectuant la comparaison de leur énergie d'activation via leur facteur préexponentiel.

4.6 - Conclusion

Ces techniques thermiques permettent d'obtenir des grandeurs physiques caractéristiques d'un produit. Elles présentent l'avantage d'être rapides et de n'utiliser que de très faibles quantités d'échantillon (de l'ordre de 1mg pour étudier une décomposition).

4.7 - Expérimentation

Une étude par analyse thermique différentielle A.T.D. a été effectuée pour déterminer la pureté monomorphique de chacune des formes polymorphes du CL20 utilisés.

4.7.1 - Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont les suivantes : creuset en aluminium de 40 μ l, référence creuset vide, mesure en mode dynamique, masse d'échantillon \approx 6,5mg, 8C°.min⁻¹, appareil DSC20.

4.7.2 - Résultats et discussion

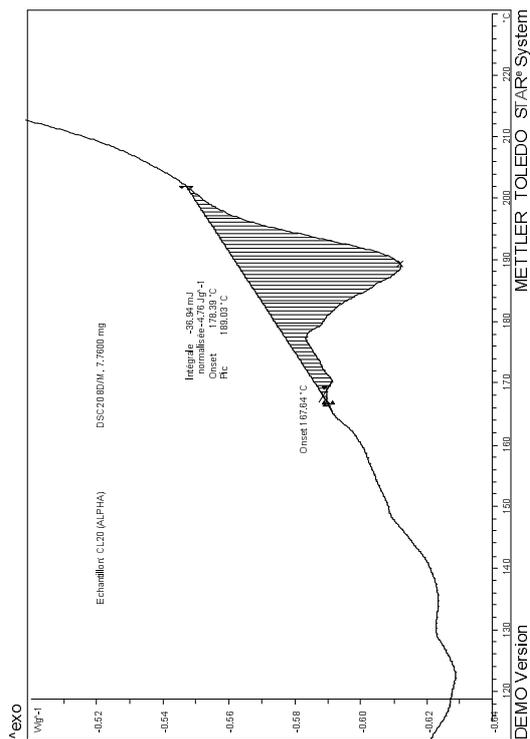
Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 8 et la figure 22.

Les résultats obtenus avec les 2 monocristaux de la forme α et le mélange montrent une bonne reproductibilité de l'ATD dans notre cas. Néanmoins, en présence de solvant ou d'eau on observe des différences entre nos valeurs et celles de la littérature, aussi bien en température qu'en énergie ; ces différences peuvent s'expliquer par une différence de pureté des HNIW analysés. Rappelons que dans la littérature aucun détail n'est mentionné sur l'origine et la pureté des CL20 étudiés. De plus, nous travaillons en ATD moderne, alors que la littérature ne relate que des travaux effectués en DSC.

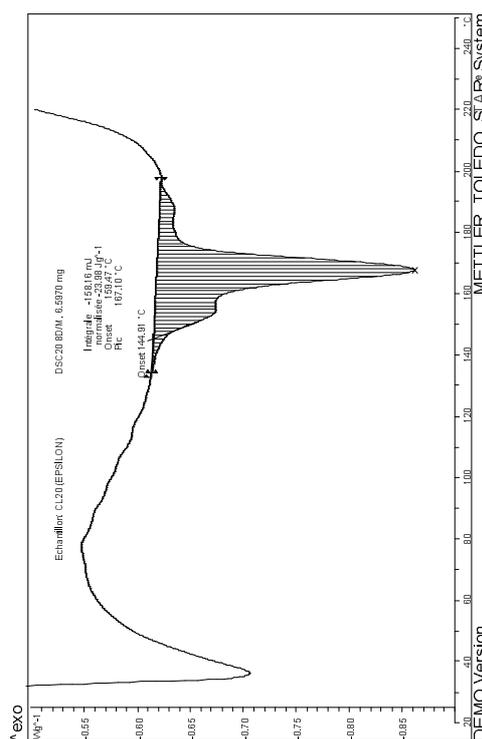
Référence	T max pic (°C)	Q (J.g ⁻¹)	Conformité par rapport aux valeurs de la littérature	Remarques et Hypothèses
E1 (epsilon)	167.1 (début pic à 159.5°C)	24	168.2°C, 17.4J.g ⁻¹ CONFORME (début pic à 163.8°C)	Energie plus importante probablement due à un autre phénomène simultané (transition ou fusion d'une impureté)
G1 (gamma)	Aucun pic		CONFORME	
A1 (alpha)	189 (début pic à 178.4°C)	4.8	172.5°C, 12.5J.g ⁻¹ CONFIRMATION PARTIELLE (début pic à 167.2°C)	Seulement 38% de la forme attendue si le phénomène à 189°C est bien imputable à cette forme.
B1 (bêta)	Secondaire 142.6 Principal 152.2 (début pic à 144.6°C)	0.6 3.2	145.5°C, 1.37J.g ⁻¹ CONFIRMATION PARTIELLE (début pic à 139.1°C)	Seulement 43% de la forme attendue. (la forme Bêta correspond au pic secondaire)
Monocristaux A5 alpha	Principal 155.5 Secondaire 174	35.4	NON CONFORME	3.5% de la forme alpha (pic secondaire). Le pic principal peut être attribuable à l'eau et l'acétone.
A6 alpha	Principal 155.5 Secondaire 177	41.4	NON CONFORME	8.4% de la forme alpha (pic secondaire). Le pic principal peut être attribuable à l'eau et l'acétone.
Mélange A6 (23.1 à 23.3%) + G1 (76.9 à 76.7%)	Principal 155.5 Secondaire 174	9.67	NON CONFORME	Une analyse quantitative de ce mélange p/r au spectre étalon du lot alpha A6 donne bien un taux de 23% de alpha

Tableau 8 – résultats des analyses des 4 formes polymorphes de Cl20 par ATD

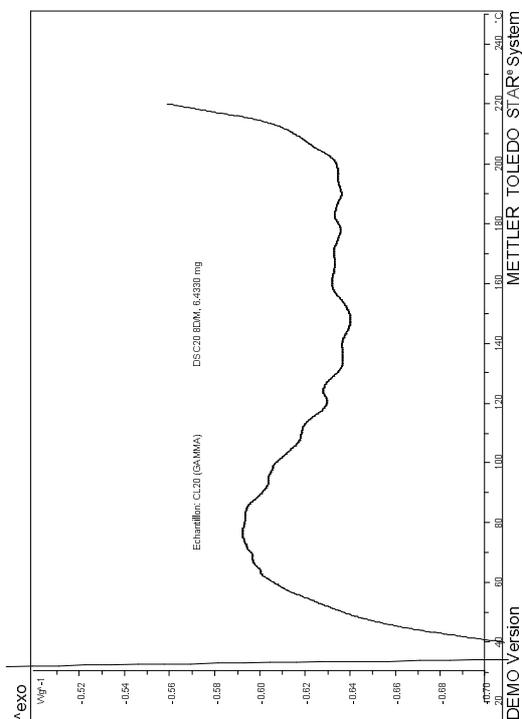
Notons cependant que pour la forme ϵ , une étude de 1998 de S.LOBBECKE et coll. [17] confirme les résultats trouvés par M.F.FOLTZ [14, 15] (début du pic à 164°C et max à 171,1°C, 16.6J.g⁻¹). Il semblerait que la forme epsilon soit plus facile à obtenir relativement pure car pour les trois HNIW analysés nous retrouvons la même valeur en température, seul un écart en énergie est constaté pour notre échantillon.



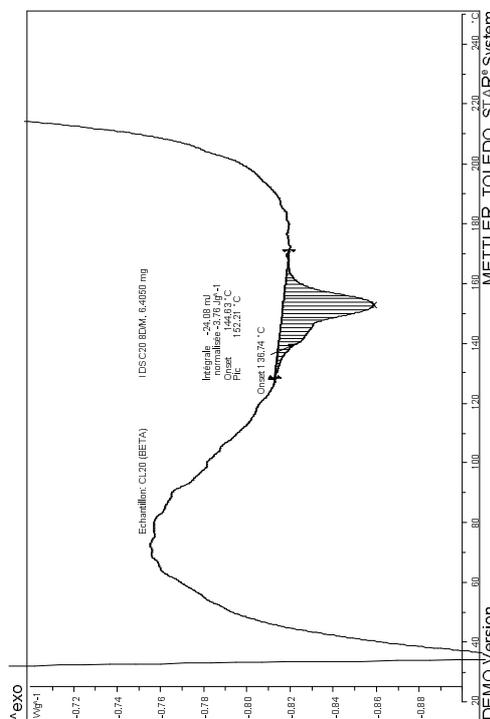
ALPHA (A1)



EPSILON (E1)



GAMMA (G1)



BETA (B1)

Figure 22 : thermogrammes des 4 formes polymorphes du CL20

4.8 - Conclusion

Bien que l'ATD soit utile pour étudier les transitions de phase, une analyse quantitative des CL20 industriels par cette technique n'est pas réalisable car nos résultats montrent que la présence d'eau et de solvant présent dans l'échantillon étudié rendent l'interprétation des thermogrammes très délicate. Ceci nous a amené à nous intéresser aux possibilités offertes par la *cinétique thermique en transmission*.

V - CINETIQUE THERMIQUE EN TRANSMISSION IR

5.1 - Principe

Cette méthode consiste à étudier la variation de spectre infrarouge lors du chauffage progressif de l'échantillon dans une cellule cylindrique. Il est ainsi possible de mettre en évidence d'éventuelles transitions. A partir des spectres saisis en fonction du temps (donc de la température), on peut obtenir un « thermogramme » par une reconstruction de Gram Schmidt.

5.2 - Applications

Les applications sont nombreuses dans le domaine des poudres où il est possible de pastiller l'échantillon.

5.3 - Expérimentation

5.3.1 - Appareillage

Spectromètre NEXUS, source de type globar, séparatrice de KBr, détecteur DTGS, pastilleuse de 13mm, cellule chauffante à transmission SPECTRA TECH (max 450°C).

5.3.2 - Mode opératoire

Nous avons analysé les quatre formes polymorphes du CL20 dans les conditions suivantes :

5.3.2.1 - Préparation de l'échantillon

En dispersion dans le KBr à 0,1% de CL20 (pastille de 13mm de diamètre en utilisant une pression de 10 tonnes pendant 2min sous vide).

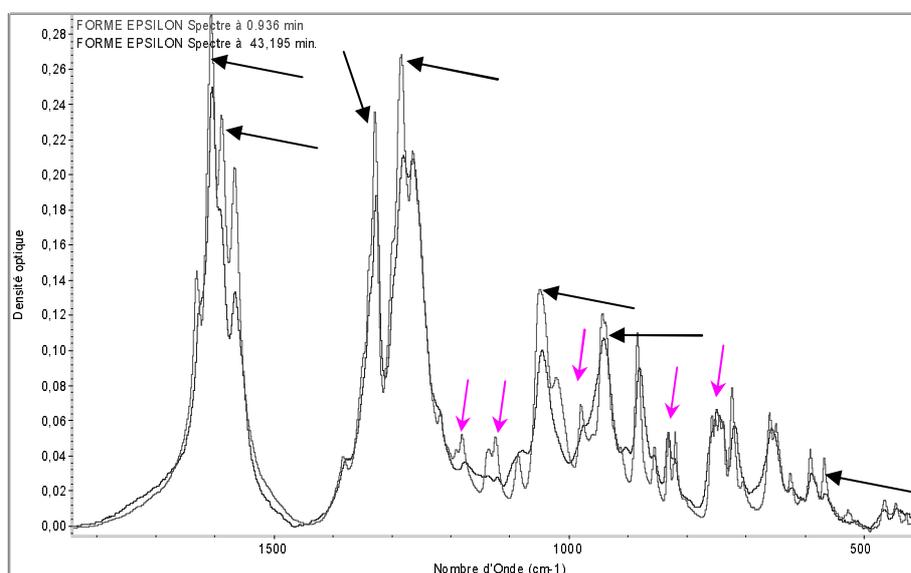
5.3.2.2 - Conditions opératoires

Résolution = 4cm^{-1} , 16scans/min, temps d'acquisition 80min, gradient de température $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30 à 230°C pour les formes alpha et bêta, de 30 à 290°C pour la forme gamma. Pour la forme epsilon, deux programmations de température ont été réalisées : la première avec $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30 à 190°C en 32min, palier isotherme de 15min à 190°C , puis $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 190 à 230°C et palier isotherme de 15min à 230°C ; la seconde avec 30 à 200°C , gradient de température $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ puis de refroidir jusqu'à 30°C (sans contrôler le gradient de température) sans qu'il y ait eu décomposition.

5.4 - Résultats et discussion

En plus d'une perte d'eau vers 100°C , la forme epsilon présente une transition polymorphique entre 199 et 214°C . La forme obtenue, différente des trois autres formes polymorphes, semble stable : elle n'est pas modifiée lors du refroidissement ce qui suggère qu'elle n'a pas été fondue. Les résultats obtenus sont reportés figure 23 à 26.

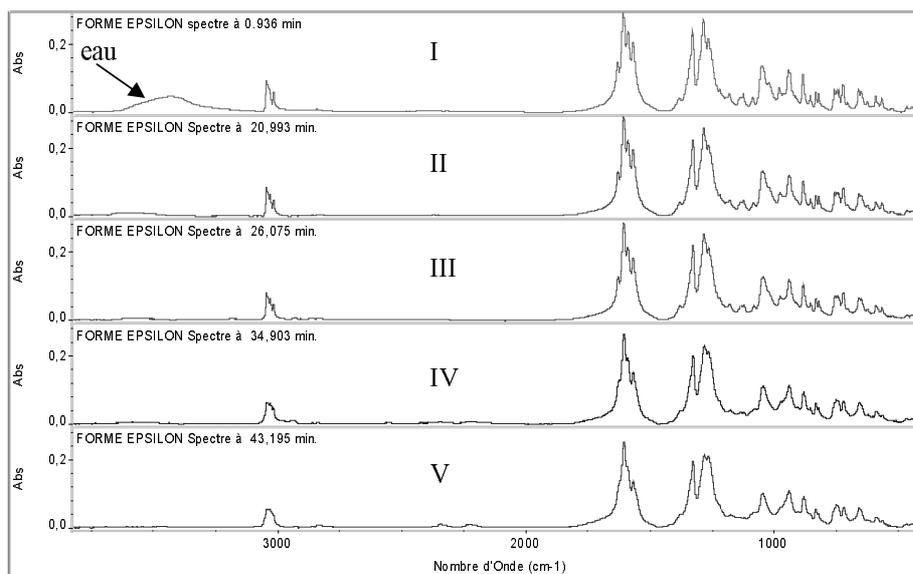
Figure 23 : forme EPSILON



—→ modification de la hauteur du pic

—→ transformation du pic d'absorption

Figure 24 : l'évolution de la forme epsilon vers une autre forme



I → II : perte d'eau ;

III → IV : transition, les modifications sont visibles → nouvelle forme

IV → V : refroidissement de la nouvelle forme

V : nouvelle forme non modifiée après retour à 30°C.

Figure 25 : Gram Schmidt

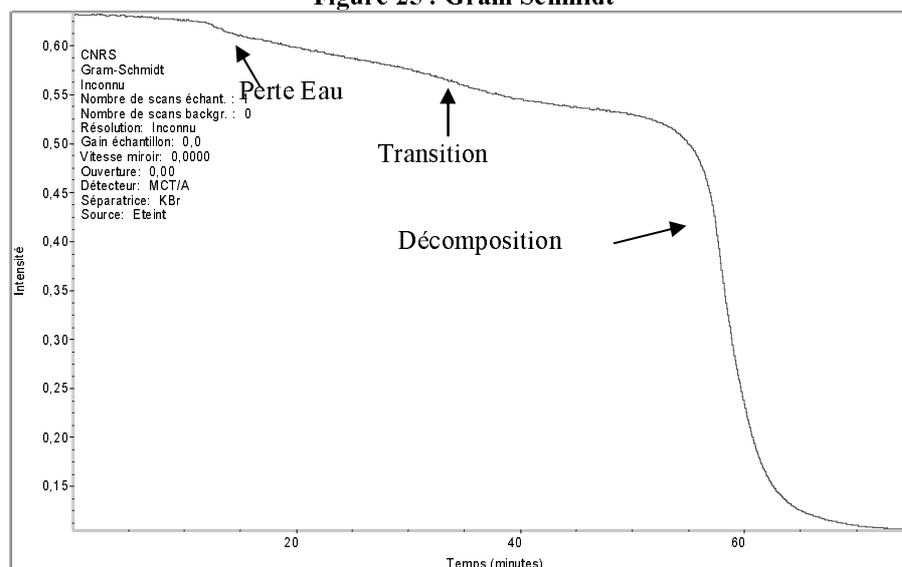
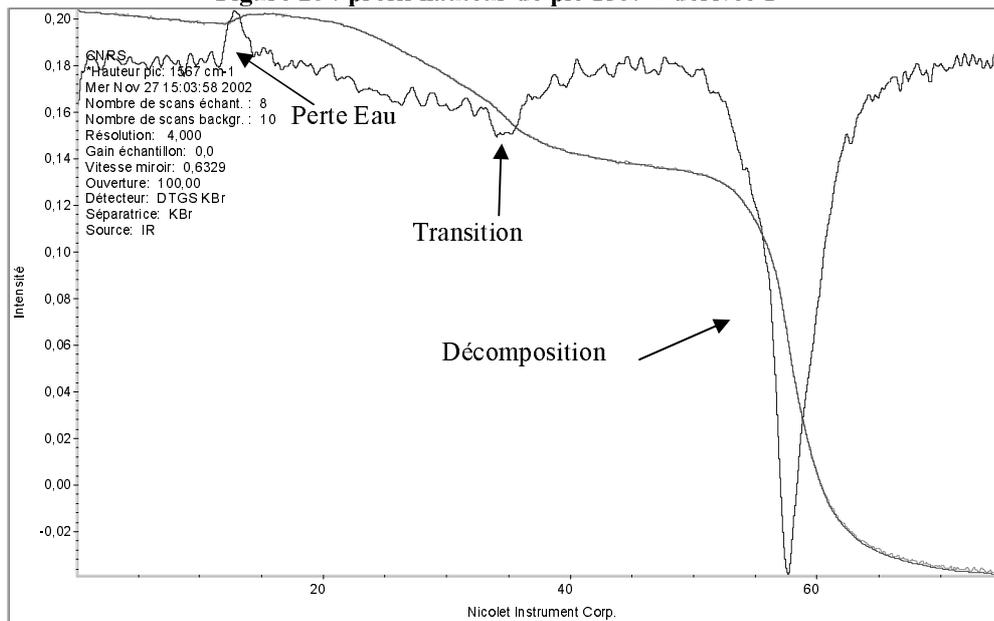


Figure 26 : profil hauteur de pic 1567 + dérivée 1^{ère}

Pour les formes alpha et gamma aucune transition polymorphique n'a été observée. La forme observée avant la décomposition est identique à celle de départ ($t=0$). On observe la perte d'eau des formes polymorphes vers 100°C ($\sim 13\text{min}$). Les figures 27 à 32 rassemblent les résultats obtenus.

Figure 27 : forme ALPHA

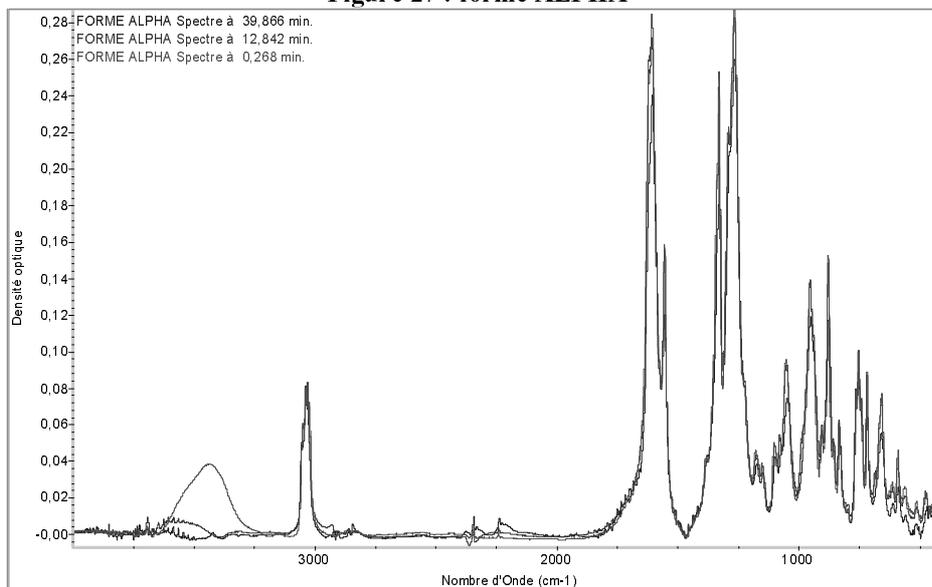
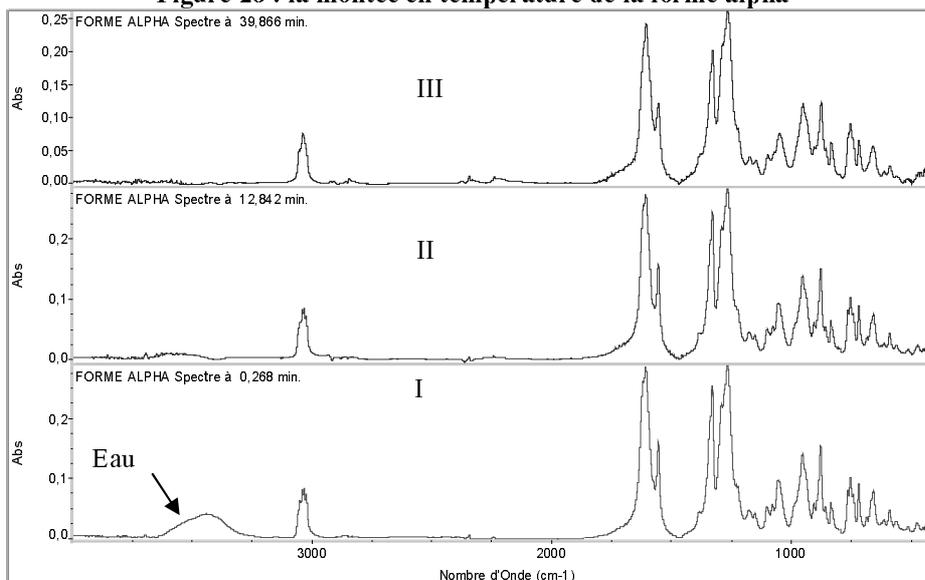


Figure 28 : la montée en température de la forme alpha

I → II : perte d'eau ;

II → III : aucune modification

Le spectre de la forme alpha de départ a légèrement évolué après être restée 1 mois $\frac{1}{2}$ dans une armoire dessiccante. La perte d'eau est plus importante que pour les autres formes polymorphes, la forme alpha étant la forme hydratée (1% d'eau dans la maille).

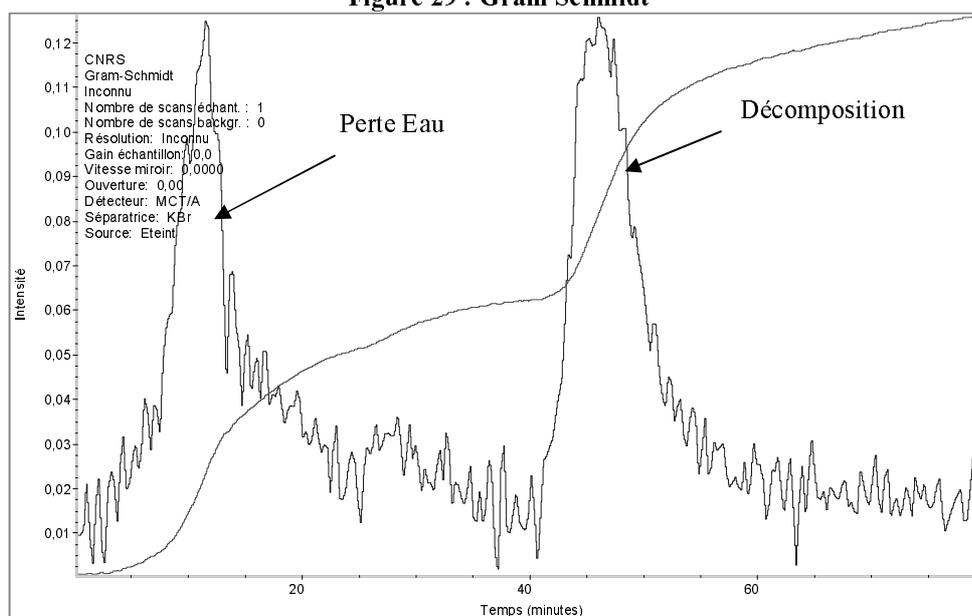
Figure 29 : Gram Schmidt

Figure 30 : forme GAMMA

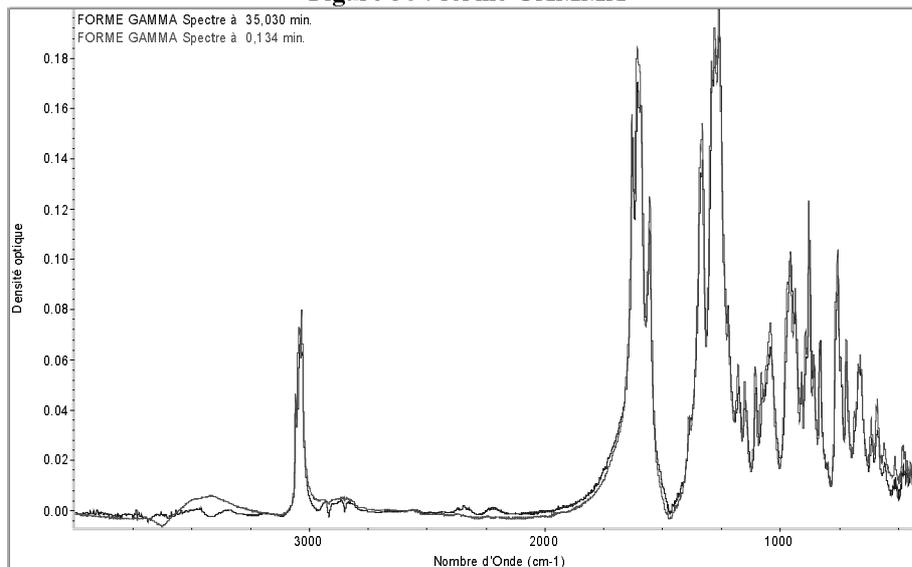
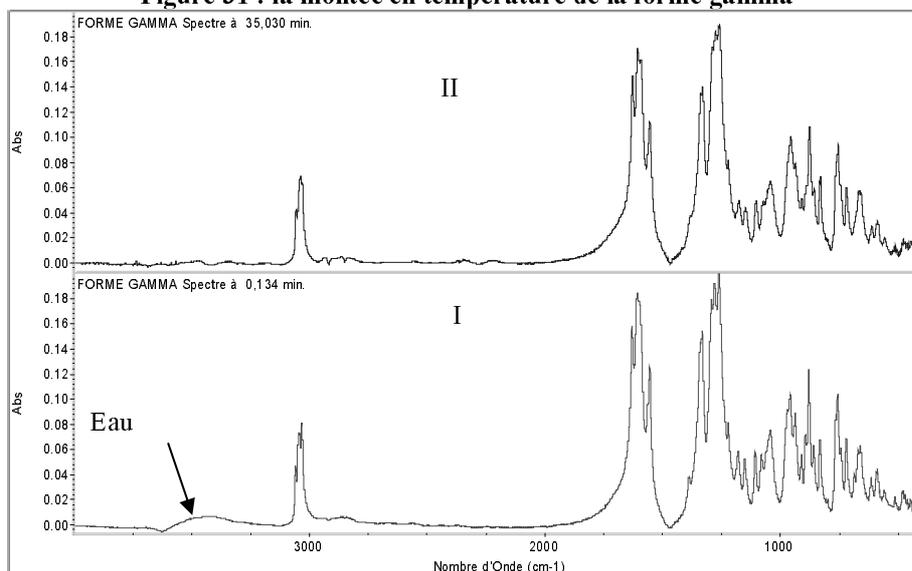
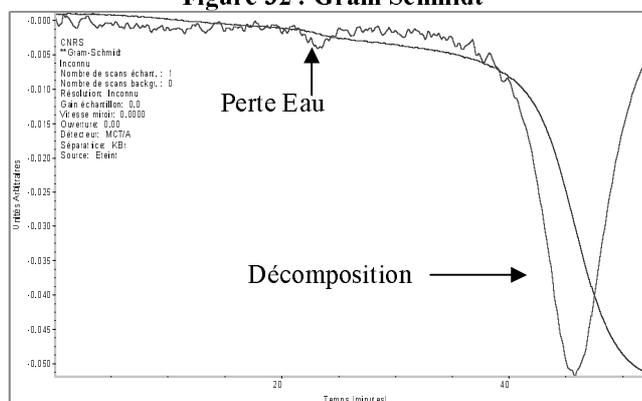


Figure 31 : la montée en température de la forme gamma



I → II : aucune transformation / évolution constatée. Seulement une perte d'eau.

Figure 32 : Gram Schmidt



Pour la forme bêta, une légère transformation est observée avant la décomposition. Les résultats sont donnés figure 33 à 36.

Figure 33 : forme BETA

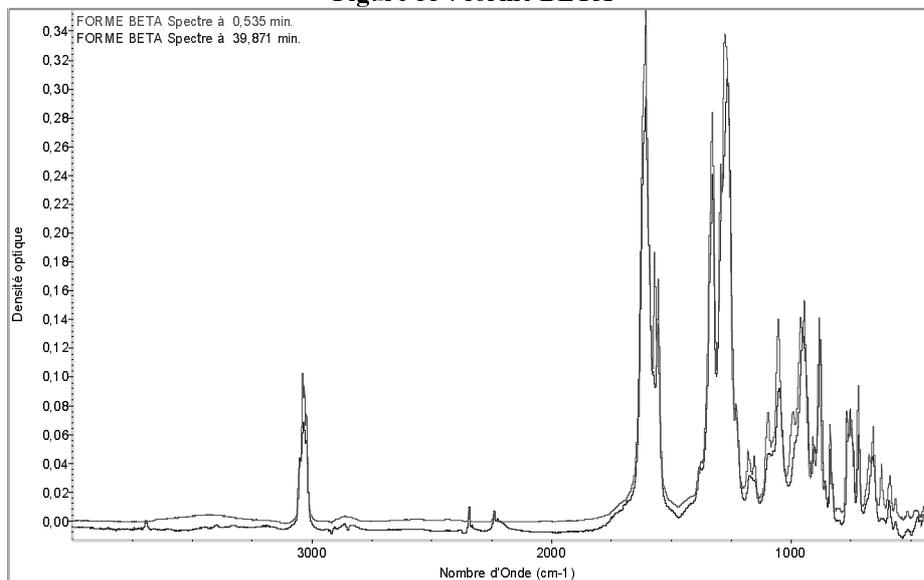
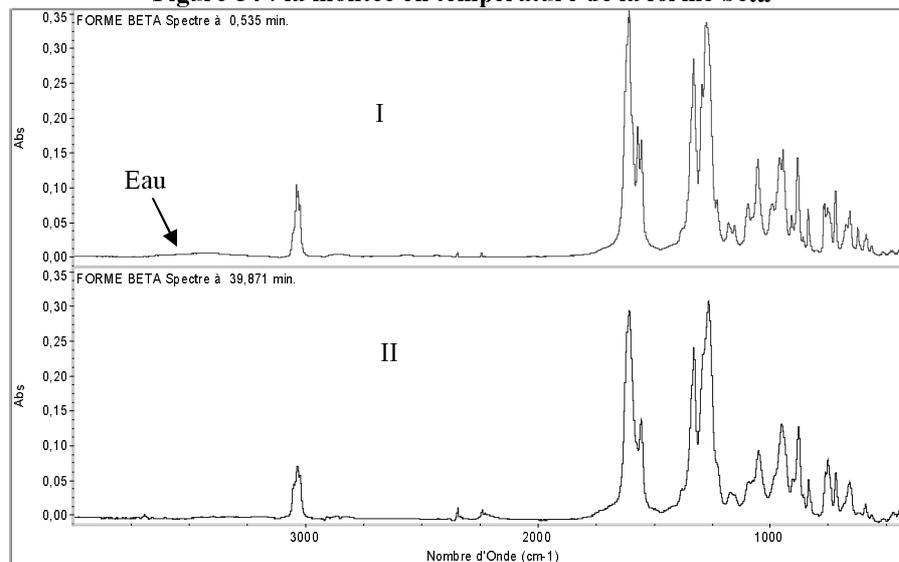


Figure 34 : la montée en température de la forme bêta



I → II : une légère évolution constatée dans la zone 500-1700cm⁻¹

Le spectre de la forme bêta de départ a légèrement évolué après être restée 1 mois ½ dans une armoire dessiccante.

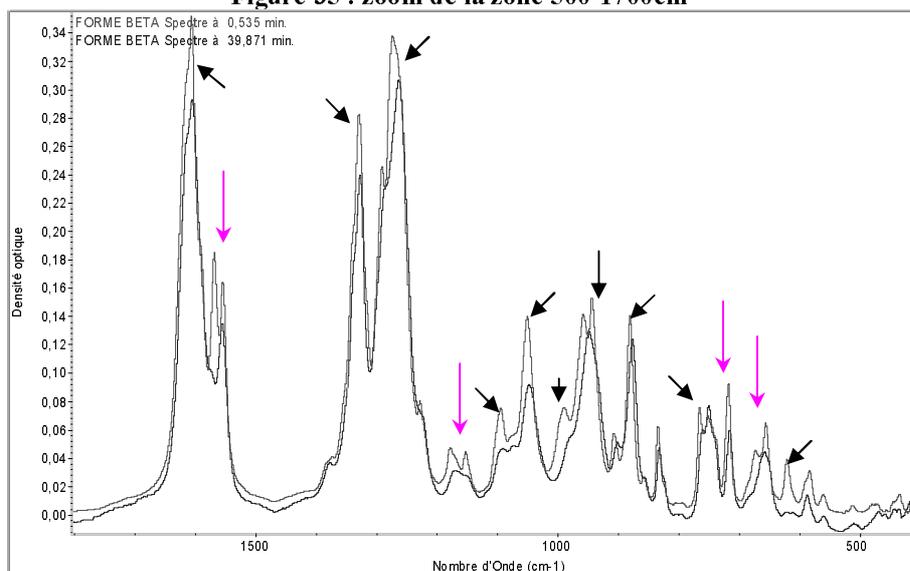
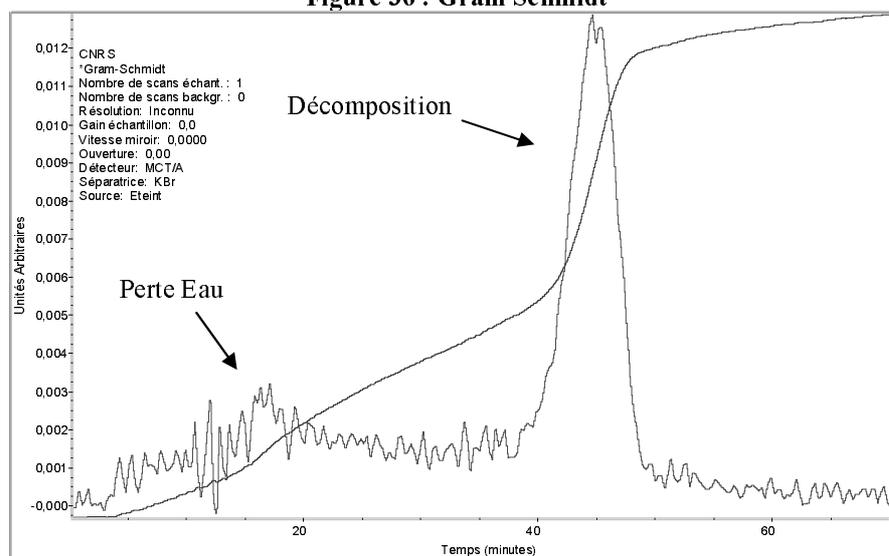
Figure 35 : zoom de la zone 500-1700cm⁻¹

Figure 36 : Gram Schmidt



Pour confirmer nos résultats, nous avons répété les analyses dans les mêmes conditions opératoires, mais avec de nouveaux échantillons polymorphes de CL20.

Les résultats obtenus pour epsilon, bêta et gamma sont totalement confirmés : présence d'une perte d'eau vers 100°C, les formes epsilon et bêta ont subi une transition polymorphique. La forme obtenue après transition des formes epsilon et bêta est différente des trois autres formes polymorphes et semble stable : elle n'est pas modifiée lors du refroidissement ce qui suggère qu'elle n'a pas été fondue. Pour la forme gamma aucune transition polymorphique n'a été observée. La forme observée avant la décomposition est identique à celle de départ (t=0). On observe seulement la perte d'eau des formes polymorphes vers 100°C (~13min).

Pour la forme alpha on confirme que la perte d'eau est plus importante que pour les autres formes polymorphes, mais cette fois on constate qu'il y a transformation polymorphique. La forme obtenue est identique à celle déjà obtenue après transition polymorphique des formes epsilon et bêta.

5.5 - Conclusion

L'étude thermique cinétique observée en spectrométrie infrarouge en transmission est l'une des voies d'accès à la mise en évidence de transitions polymorphiques du CL20. Pour les formes epsilon, bêta et alpha nous avons obtenu une forme finale non identifiée, différente des trois autres formes connues.

Une possibilité supplémentaire de la spectroscopie infrarouge est son *couplage avec l'analyse thermo gravimétrique (ATG)*.

VI - COUPLAGE ATG/IR

6.1 - Principe

Ce couplage permet l'analyse des gaz de décomposition d'un produit. L'échantillon est placé dans une nacelle en platine (ou céramique), masse de 10 μ g à 1g selon la densité du produit analysé ; l'appareil ATG est taré et purgé, puis on lance la programmation. L'échantillon est chauffé dans la cellule d'ATG, les effluents gazeux sont recueillis et analysés dans l'interface ATG/IRTF (figure 37) et des spectres IR sont réalisés.

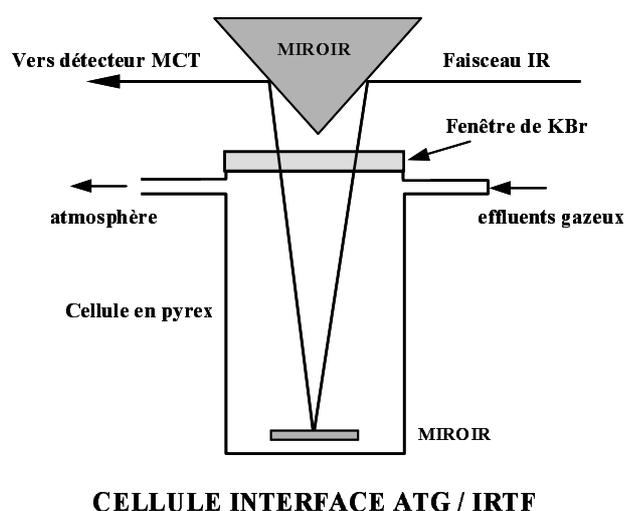


Figure 37 : schéma de principe de l'interface ATG/IRTF

6.2 - Expérimentation

6.2.1 - Appareillage

Spectromètre NEXUS, source de type global (CSi), séparatrice de KBr/Ge, détecteur MCT/A, Interface Nicolet ATG 2050 (figure 38).

6.2.2 - Mode opératoire

Nous avons analysé la forme gamma du CL20 dans les conditions suivantes :

6.2.2.1 - Préparation de l'échantillon

Dispersion dans le KBr à 0,4% de CL20 γ puis 134,32mg de ce mélange sont placés dans la nacelle de platine de l'interface ATG.

6.2.2.2 - Conditions opératoires

Résolution = 4cm^{-1} , 16scans/spectre, 1 spectre toutes les 15 secondes, gradient de température $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 à 500°C . La thermogravimétrie est réalisée sous balayage d'air avec un débit de $100\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, la température de l'interface et de la ligne de transfert est de 250°C .

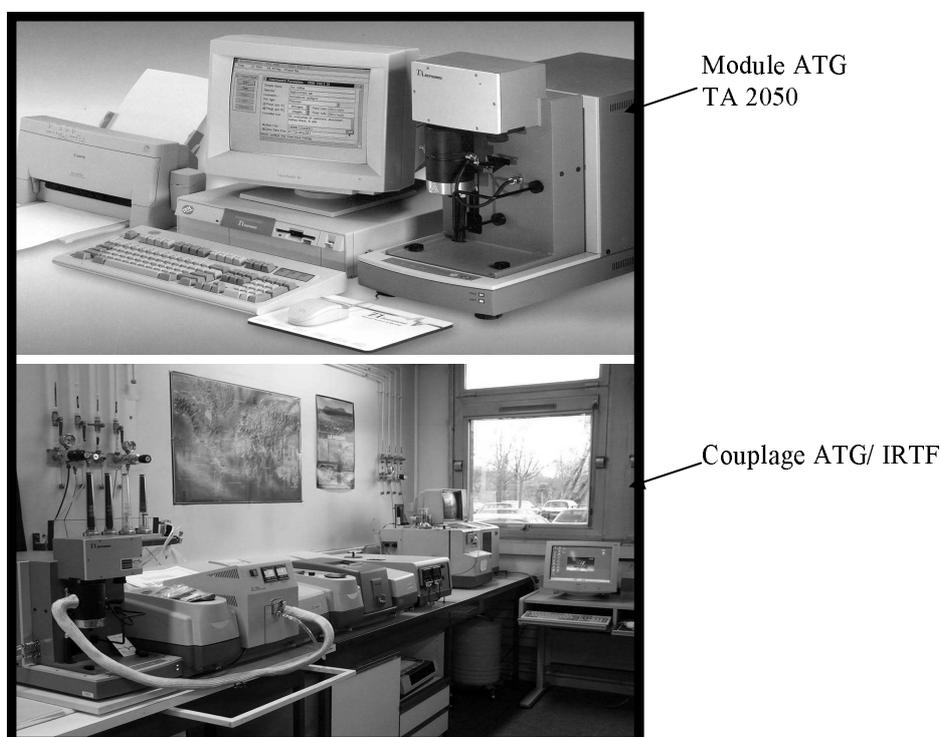


Figure 38 : couplage ATG/IRTF

6.3 - Résultats et discussion

Le thermogramme obtenu est reporté figure 39. On peut y observer que :

- la perte de masse est de 0,4132mg soit 0,308% de la prise d'essai analysée. On retrouve approximativement les 0,4% de CL20 gamma présents dans l'échantillon.
- la décomposition a lieu à 223°C.

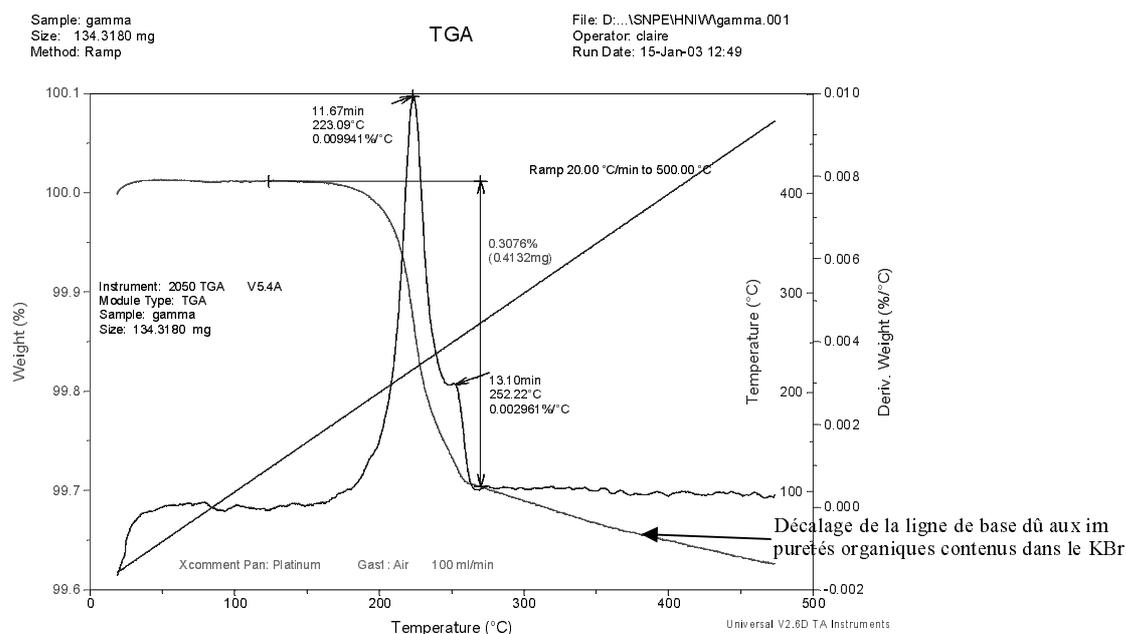


Figure 39 : résultats ATG/IRTF du CL20 gamma

L'analyse des spectres IR des effluents gazeux obtenus par décomposition du CL20 gamma pendant la montée en température (figure 40 à 42), indique la présence des gaz suivants :



Nos résultats sont en accord avec ceux de S.LOBBECKE et coll. [17] et ceux de D.G.PATIL et T.B.BRILL [18,19]. Seules les traces de CO ne sont pas retrouvées, mais nous étions peut être en dessous du seuil de détection étant donné la faible masse d'échantillon de CL20 γ en notre possession.

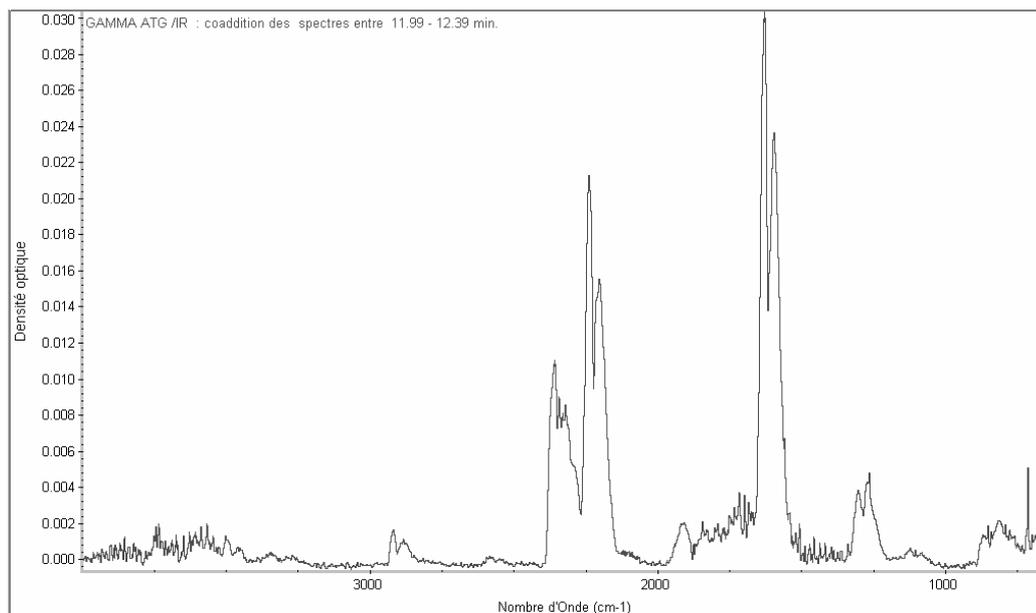


Figure 40 : coaddition des spectres IR obtenus pour le CL20 Gamma

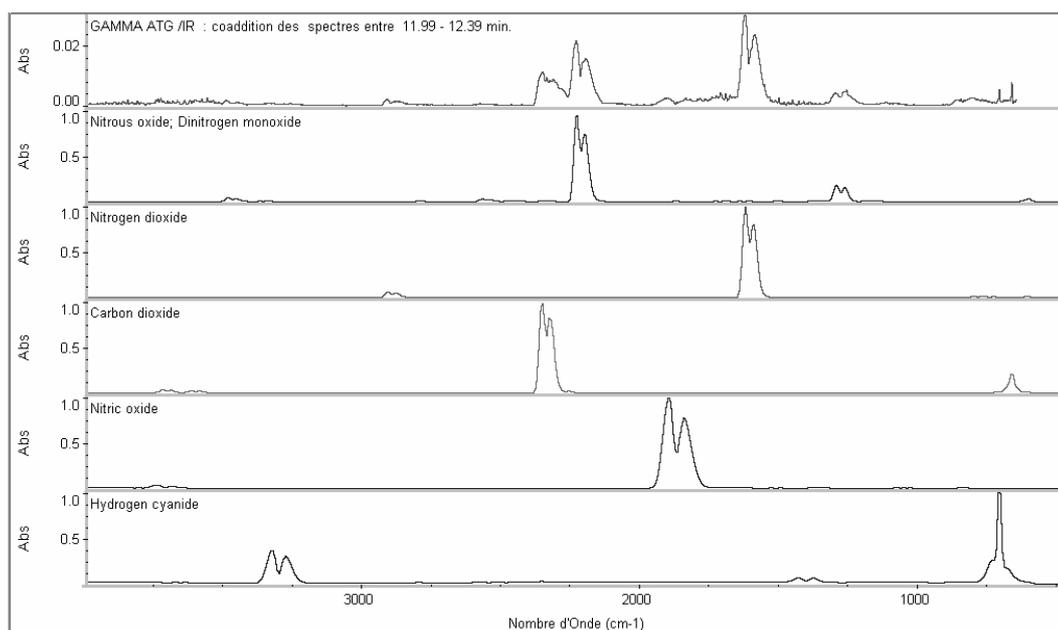


Figure 41 : coaddition des spectres IR obtenus pour le CL20 Gamma et spectres de la bibliothèque NICOLET des différents gaz présents

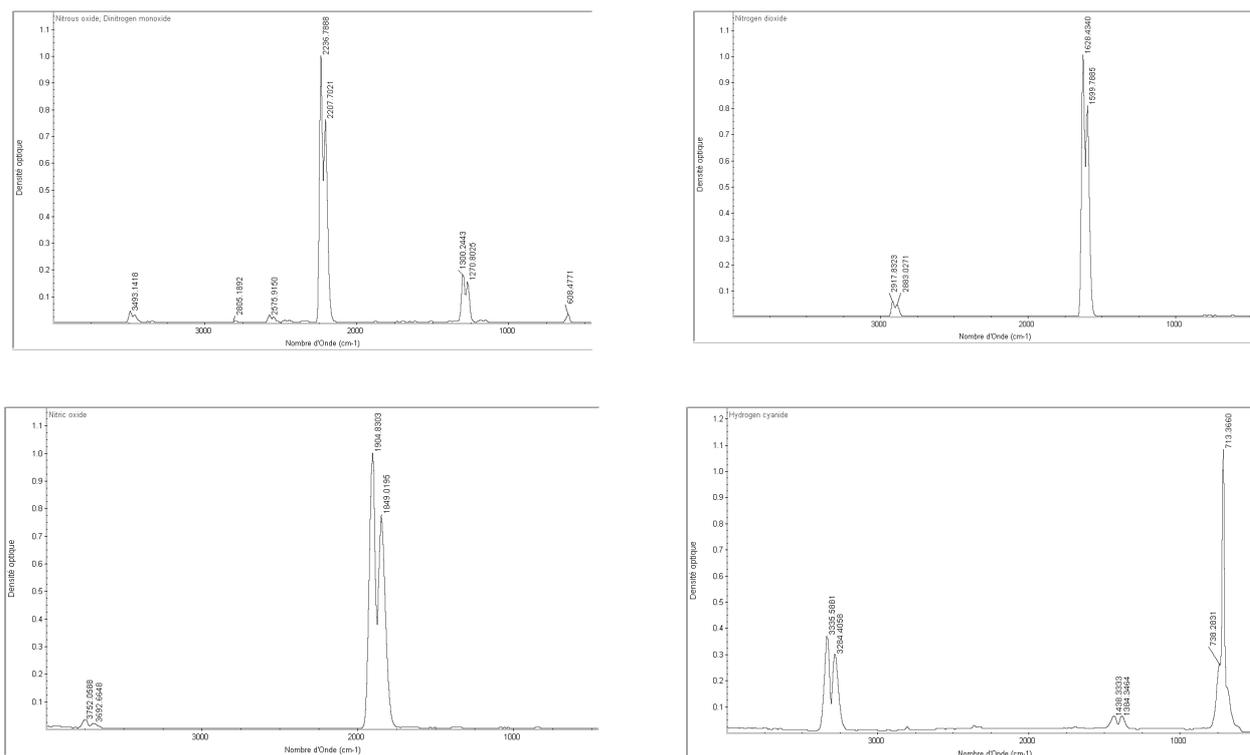


Figure 42 : spectres des différents gaz issus de la décomposition du CL20 gamma

Au vu des résultats, nous avons analysé la forme alpha du CL20 dans les conditions suivantes :

Préparation de l'échantillon : dispersion dans le KBr à 8% de CL20 γ , soit 4,6mg de CL20 pur (10 fois plus que le premier essai), puis 58,68mg de ce mélange sont placés dans la nacelle de platine de l'interface ATG.

Conditions opératoires : résolution = 4cm^{-1} , 16scans/spectre, 1 spectre toutes les 15 secondes, gradient de température $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 à 500°C . La thermogravimétrie est réalisée sous balayage d'air avec un débit de $90\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, la température de l'interface et de la ligne de transfert est de 250°C .

Résultats : le thermogramme obtenu est reporté figure 43. On peut y observer que :

- la perte de masse est de 4,584mg soit 7,812% de la prise d'essai analysée. On retrouve approximativement les 8% de CL20 alpha présents dans l'échantillon.
- la décomposition a lieu à 224°C .

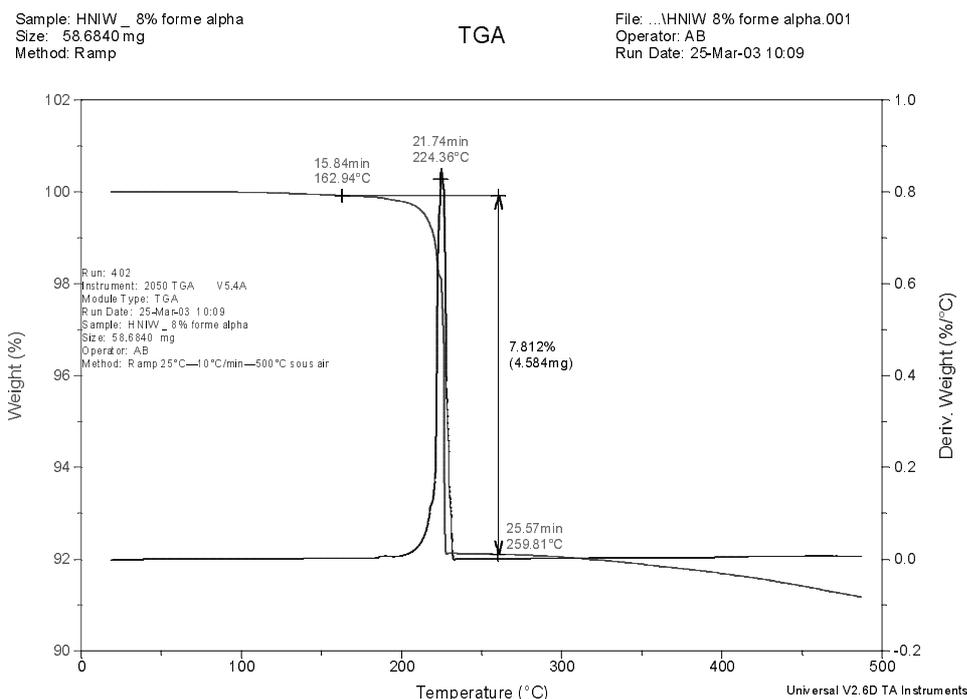


Figure 43 : résultats ATG/IRTF du CL20 alpha

L'analyse des spectres IR des effluents gazeux obtenus par décomposition du CL20 alpha pendant la montée en température (figure 44 à 53), confirme la présence des gaz suivants :

N₂O vers 195°C jusqu'à 260°C (bande à 2239; 2201; 1308 et 1264cm⁻¹),
NO₂ à partir de 206 jusqu'à 260°C (bande à 1630 et 1598cm⁻¹),
NO (bande à 1914 et 1835cm⁻¹),
HCN, CO₂ (bande à 2361 et 2331cm⁻¹).

A noter qu'après 14min de chauffe, soit 145°C, un pic d'acétone est visible ; le dégagement est maximum entre 194 et 206°C.

A partir de 22,6min, soit 230°C, commence à apparaître une nouvelle bande à 2285cm⁻¹. Par soustraction avec le spectre du N₂O on obtient l'acide isocyanique.

Un dégagement de monoxyde de carbone (CO) est fortement supposé mais difficile à isoler. Vers 23min, soit 235°C commence à apparaître un carbonyle (bande 1744cm⁻¹).

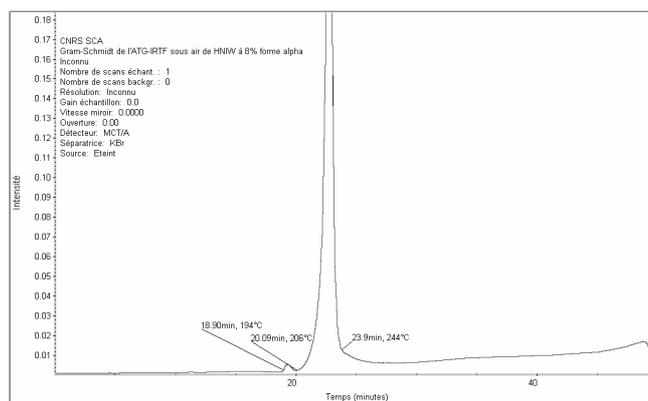


Figure 44 : Gram-schmidt

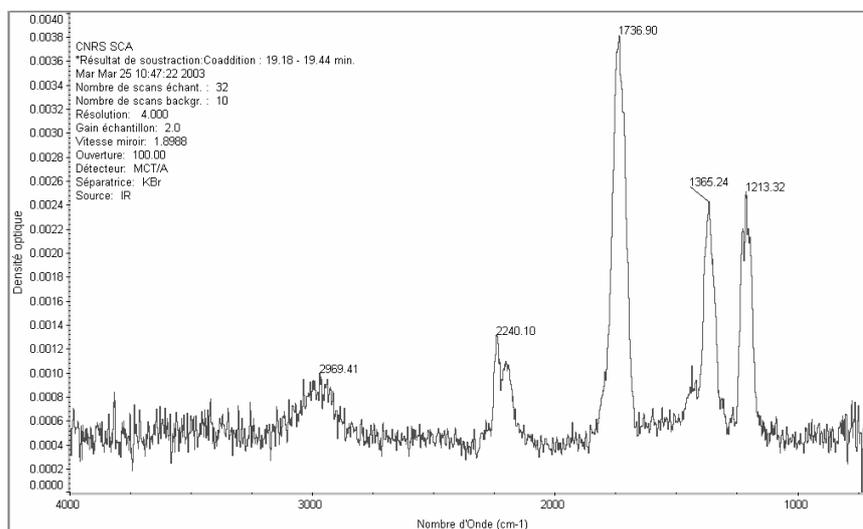


Figure 45 : coaddition entre 19,18 et 19,44min des spectres IR obtenus pour le CL20 Alpha

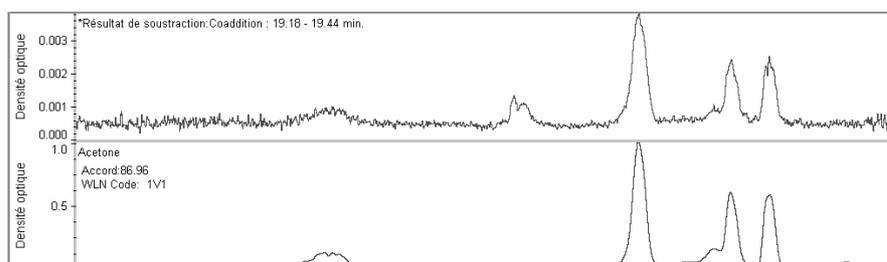
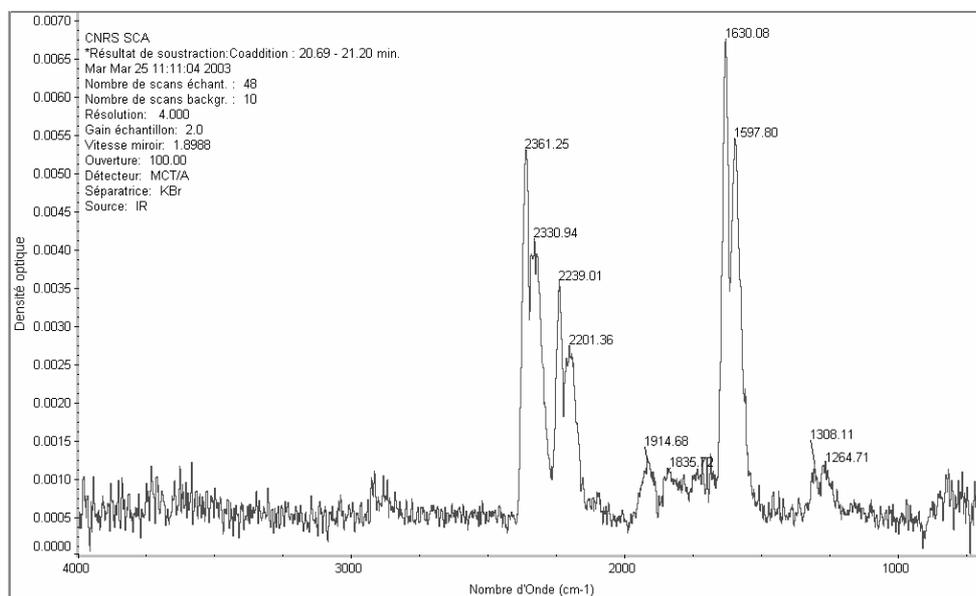


Figure 46 : coaddition entre 19,18 et 19,44min des spectres IR obtenus pour le CL20 Alpha et spectres de l'acétone de la bibliothèque NICOLET



**Figure 47 : coaddition entre 20,69 et 21,20min des spectres IR obtenus pour le CL20 Alpha
Spectre qui montre la présence des gaz NO_2 , N_2O , NO , CO_2 .**

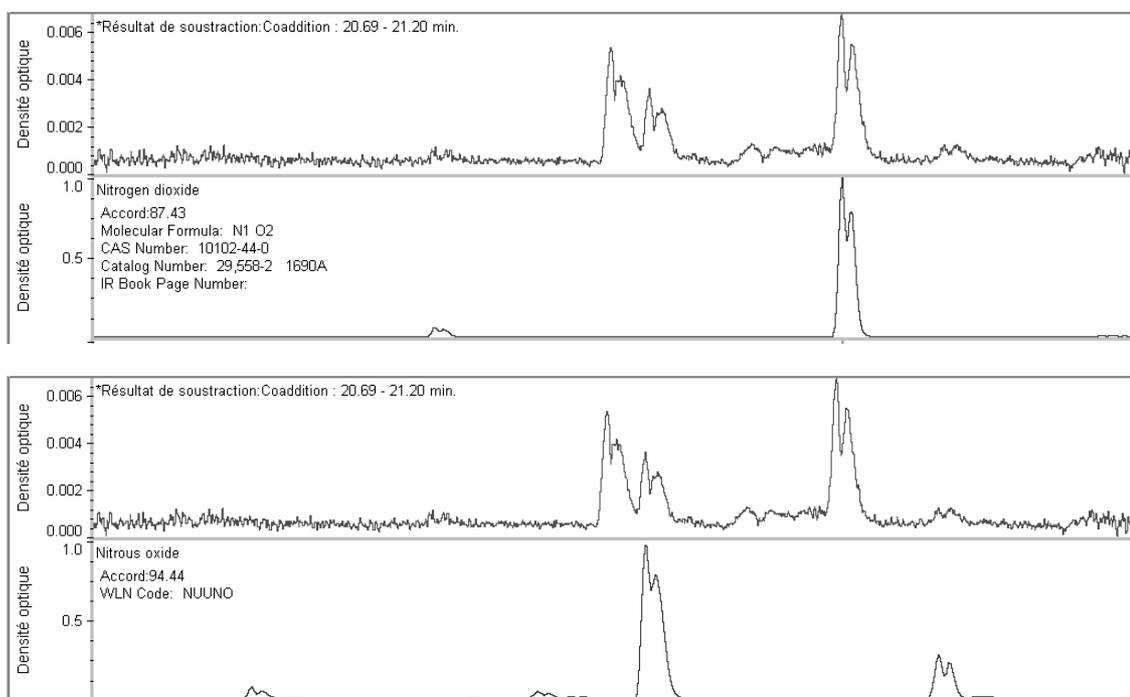


Figure 48 et 49 : coaddition entre 20,69 et 21,20min des spectres IR obtenus pour le CL20 Alpha et spectres de N₂O et NO₂ de la bibliothèque NICOLET

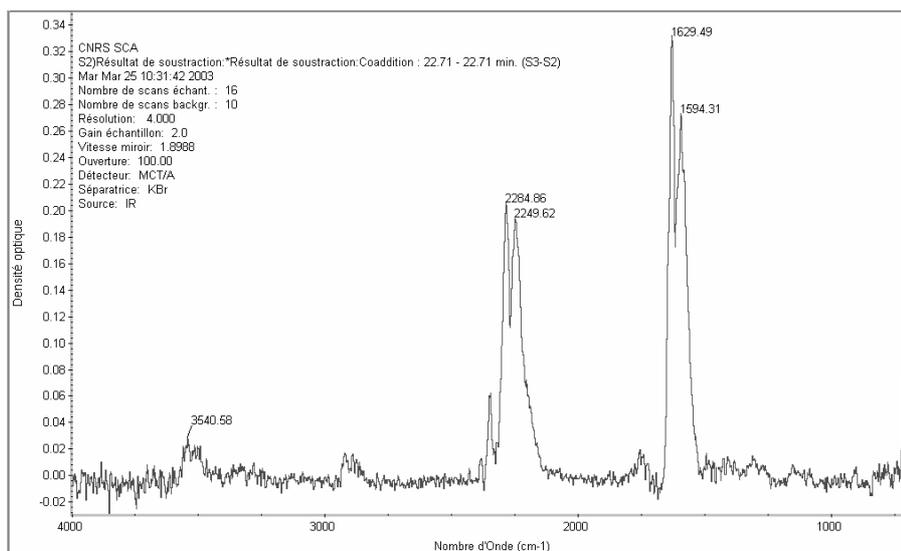


Figure 50 : spectre résultant de la soustraction de la coaddition des spectres IR à 22,71min et du spectre de N₂O

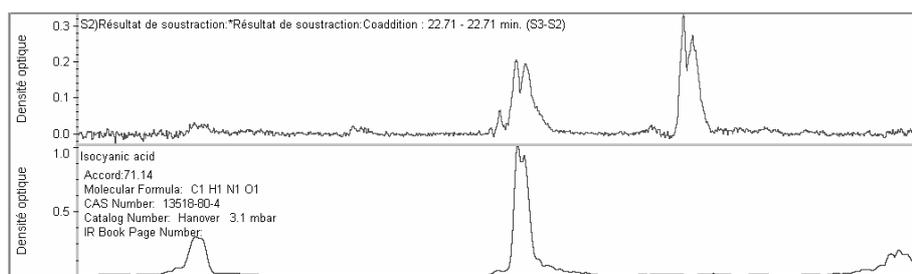


Figure 51 : spectre résultant de la soustraction de la coaddition des spectres IR à 22,71min et du spectre de N₂O obtenus pour le CL20 Alpha et spectre de l'acide isocyanique (CHNO) de la bibliothèque NICOLET

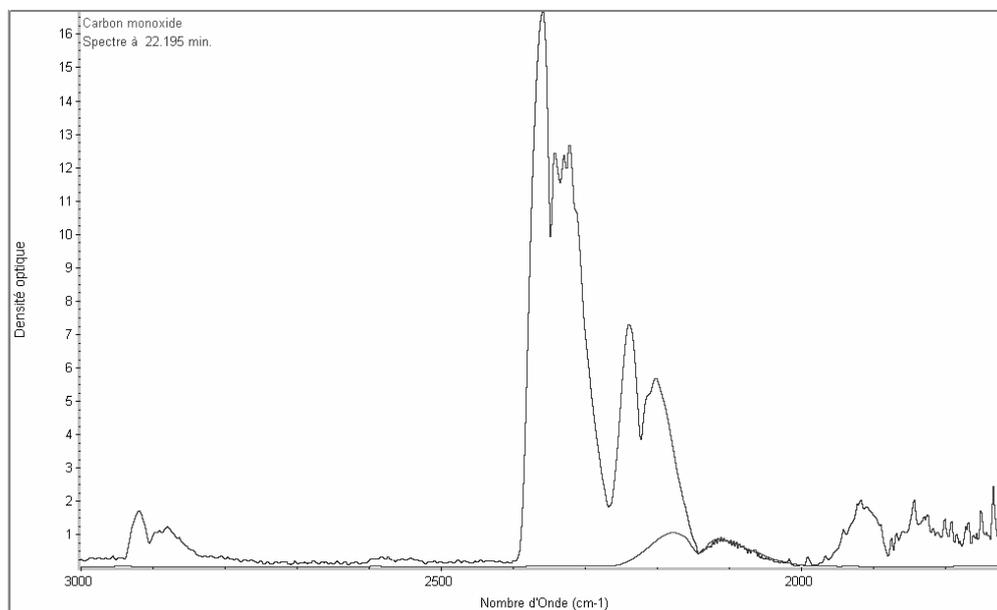


Figure 52 : spectres IR obtenus pour le CL20 Alpha à 22,19min et spectre du monoxyde de carbone (CO)

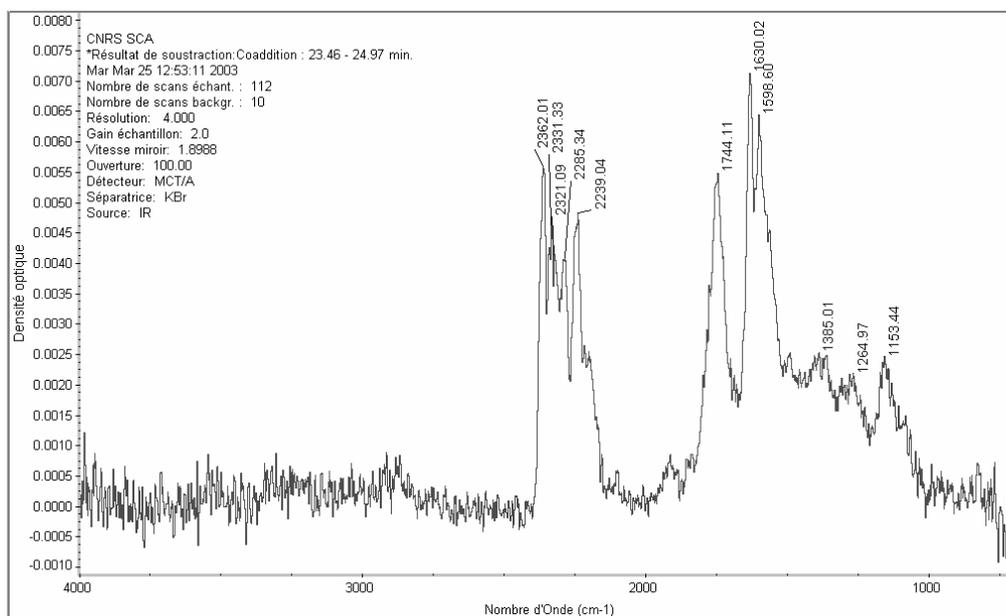


Figure 53 : coaddition entre 23,46 et 24,97min des spectres IR obtenus pour le CL20 Alpha qui montre la bande 1744cm^{-1} du carbonyle

CONCLUSION

Comme préliminaire à l'analyse quantitative des formes polymorphes du CL20, il était nécessaire de les identifier en obtenant le maximum d'informations, aussi bien structurale que chimique ou physique. Pour cela nous avons employé l'ensemble des méthodes analytiques dont nous disposons : la microscopie électronique à balayage pour l'aspect des cristaux des formes cristallines, l'HPLC pour la pureté chimique et les méthodes d'analyse thermique. Ces dernières ont été utilisées seules (ATD) ou couplée avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : cinétique de décomposition thermique en transmission et couplage ATG/IR. De cette manière, nous avons eu accès au comportement thermique, aux transitions polymorphiques et au profil de décomposition des formes polymorphes du CL20.

Il résulte de l'ensemble de ce travail préliminaire que chaque forme polymorphe synthétisée pour ce travail par le groupe SNPE est d'une grande pureté chimique ($\approx 99,5\%$). Quelle que soit la forme, elle se décompose vers 220°C avec formation de N_2O , NO_2 , HCN , NO et de CO_2 .

Pour la forme epsilon il faut signaler la présence d'une transition entre 199 et 214°C conduisant à une forme polymorphe non identifiée. Une légère transition est également visible pour les formes alpha et bêta, conduisant à la même forme obtenue après transition de epsilon. Cette nouvelle forme, différente des trois autres, est stable et non fondue car on n'observe aucune enthalpie de cristallisation lors du refroidissement.

Enfin, compte tenu de la sensibilité des méthodes thermiques aux facteurs perturbateurs, il apparaît bien que seule une technique spectrale peut être une voie d'approche d'un dosage quantitatif des formes polymorphes du CL20. Dans ce contexte, c'est la spectroscopie infrarouge qui a retenu notre attention.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] ROSSET R. et al.

Chromatographie en phase liquide et supercritique (3^{ème} édition)

Paris : édition Masson, 1991, 913 p

[2] ROUESSAC F., ROUESSAC A.

Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Cours et exercices résolus (5^{ème} édition),

Paris : édition Dunod, 2000, 430 p

[3] GARRABE G.

Accélération du développement de méthodes en chromatographie liquide

Spectra Analyse, 2002, vol 31, n°226, p 49

[4] LOMBARDI G., Vice président et Auteur,

ICTA for Better Thermal Analysis, Rome, Fev 1980, 46 p

[5] SMOTHERS W.J., CHIANG YAO

Handbook of differential thermal analysis

New York : édition Chemical publishing company inc, 1966

[6] MAGLIC K.D., CEZAIRLIYAN A. and PELETSKY V.E.

Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, volume 1 : Survey of Measurement Techniques

New York and London : édition Plenum Press, 1984, 789 p (chap 17 M.J. RICHARDSON)

[7] WENDLANDT W.M.

Thermal Methods of Analysis

New York : édition J Wiley & Sons, 1964, Interscience publishers, 424 p

[8] MACKENZIE R.C.

Differential Thermal Analysis volume 2

London and New York : édition Academic press, 1972, 607 p

[9] GARN P. D.

Thermoanalytical methods of investigation

London and New York: édition Academic press, 1965, 606 p

[10] Les rencontres laboratoires Mettler Toledo (23 oct 2001, La Défense Paris)

Journée ADSC Mettler Toledo du 23 octobre 2001 à la Défense

- [11] JORIMANN U., WIDMANN G. and RIESEN R.
Temperature modulated DSC (TMDSC), Applications and limits of phase information, Cp determination and effect separation
Journal of thermal Analysis and Clorimetry, 1999, vol 56, pp 639-647
- [12] Revue METTLER TOLEDO
DSC des graisses du beurre et de la margarine
USER COM 9, 1999, vol 1, pp 13-15
- [13] Revue METTLER TOLEDO
USER COM 11 et 12, 2000, vol 1 et 2, pp 1-7(n° 11) et pp1-4 (n°12)
- [14] FOLTZ M.Frances, COON Clifford L., GARCIA Frank, and NICHOLAS III Albert L.
The Thermal stability of the Pomlymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane, part I
Propellants Explosives Pyrotechnics, 1994, vol 19, n°1, pp 19-25
- [15] FOLTZ M.Frances, COON Clifford L., GARCIA Frank, and NICHOLAS III Albert L.
The thermal stability of the polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane part II
Propellants Explosives Pyrotechnics, 1994, vol 19, n°3, pp 133-144
- [16] Symposium ADPA on Energetic Materials Technology (1995, Phoenix)
OSTMARK H., BERGMAN H., SJOBERG P.
Sensitivity and Spectroscopic Properties of the (beta)- and (epsilon)-Polymorphs of HNIW
Phoenix (Arizona), 1995, pp 75-81
- [17] LOBBECKE S., BOHN M.A., PFEIL A., KRAUSE H.
Thermal Behaviour and Stability of HNIW (CL20)
Int.Annu.Conf. ICT 29th Energetic Materials, 1998, pp 145/1–145/15
- [18] PATIL D.G., BRILL T.B.
Thermal decomposition of energetic materials 59. Characterization of the residue of Hexanitrohexaazaisowurtzitane
Combust. Flame, 1993, vol 92, n°4, pp 456-458
- [19] BRILL T.B.
Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane
Combust. Flame, 1991, vol 87, pp 145-151