


Image Cover Sheet

CLASSIFICATION UNCLASSIFIED	SYSTEM NUMBER 103061 
---------------------------------------	---

TITLE
CARACTERISATON CHIMIQUE D'UN POLYAZOTURE DE GLYCIDYLE A STRUCTURE
RAMIFIEE

System Number:

Patron Number:

Requester:

Notes:

DSIS Use only:

Deliver to: JR





National
Defence

Défense
nationale

UNCLASSIFIED
DISTRIBUTION LIMITED TO:
DND & CANADIAN CONTRACTORS

DREV MEMORANDUM 3055/91
NOVEMBER 1991

CRDV MEMORANDUM 3055/91
NOVEMBRE 1991

**CARACTÉRISATION CHIMIQUE D'UN POLYAZOTURE
DE GLYCIDYLE À STRUCTURE RAMIFIÉE**

J. Lavigne

E. Ahad

S. Désilets

S. Thiboutot

L.-S. Lussier

G. Ampleman

A.K. Lee

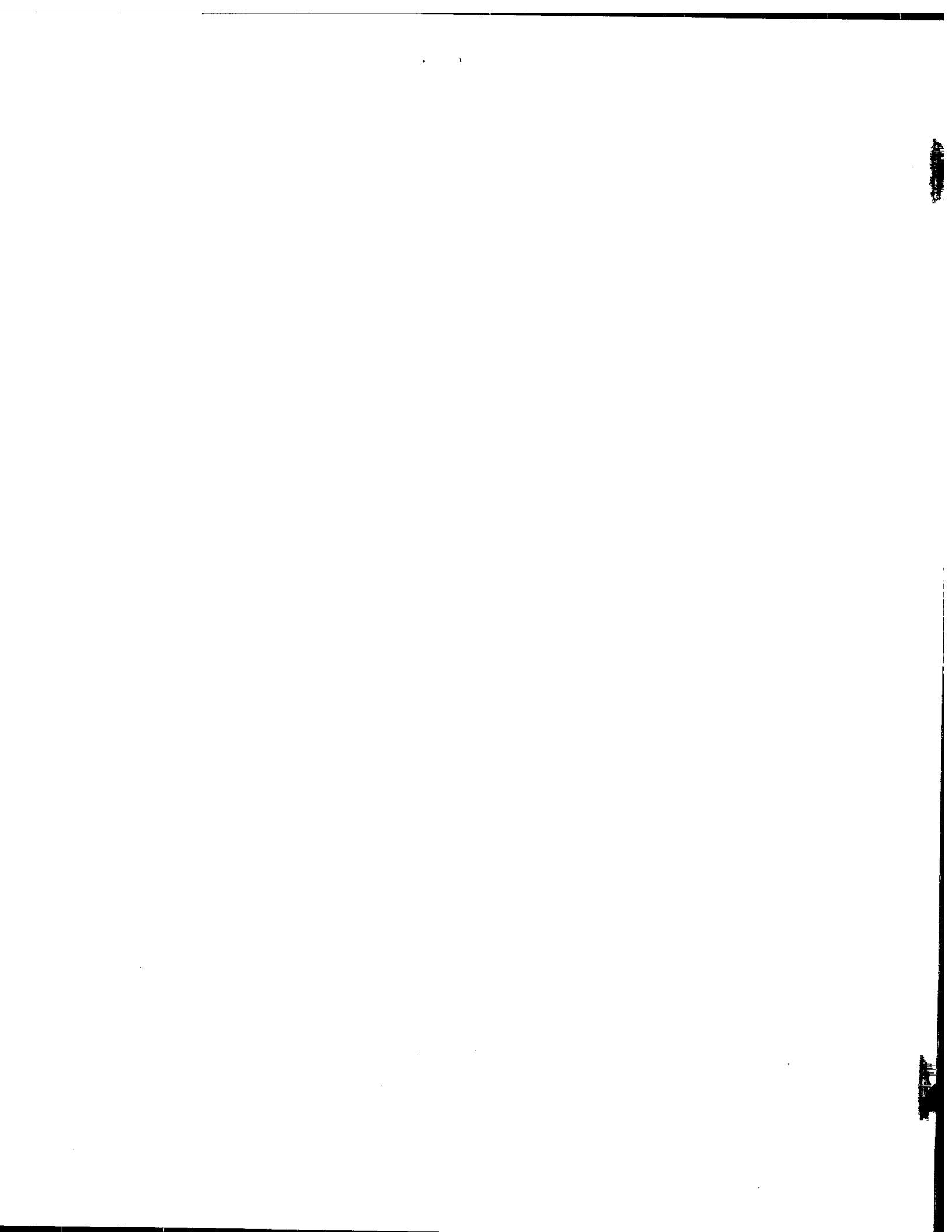
RESEARCH AND DEVELOPMENT BRANCH
DEPARTMENT OF NATIONAL DEFENCE
CANADA

BUREAU - RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT
MINISTÈRE DE LA DÉFENSE NATIONALE
CANADA

Defence Research Establishment
Centre de recherches pour la Défense,
Valcartier, Québec

Canada

SANS CLASSIFICATION
DISTRIBUTION LIMITÉE AUX:
MDN & ENTREPRENEURS CANADIENS



CARACTÉRISATION CHIMIQUE D'UN
POLYAZOTURE DE GLYCIDYLE
À STRUCTURE RAMIFIÉE

par

J. Lavigne, E. Ahad, S. Désilets, S. Thiboutot,
L.-S. Lussier, G. Ampleman et A.K. Lee

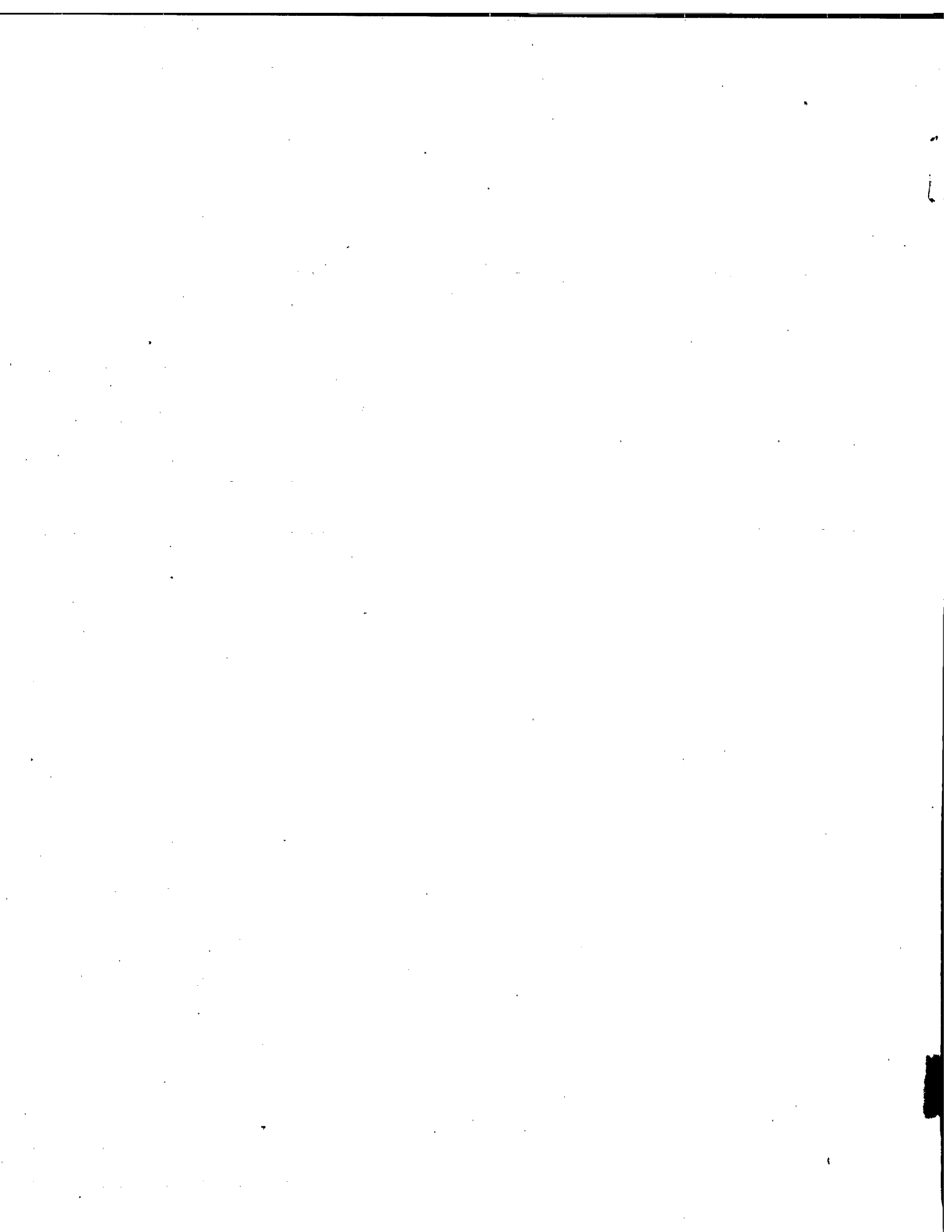
DEFENCE RESEARCH ESTABLISHMENT
CENTRE DE RECHERCHES POUR LA DÉFENSE
VALCARTIER

Tel: (418) 844-4271

Québec, Canada

Novembre/novembre 1991

SANS CLASSIFICATION



SANS CLASSIFICATION

i

ABSTRACT

This memorandum presents the results of an exhaustive physico-chemical study of a glycidyl azide polymer, GAP, with a branched molecular structure. GAP is a hydroxy-terminated polyether containing carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen and having $-N_3$ azide groups on the carbon chain. This study was carried out within the framework of an inquiry related to an accident that occurred at the DREV pilot plant in October 1989. This study made it possible to identify some impurities in the analyzed sample and indicated that the type of polymer involved was not the cause of the accident.

RÉSUMÉ

1110
Ce mémorandum présente les résultats d'une étude physico-chimique exhaustive d'un polyazoture de glycidyle, PAG, à structure moléculaire ramifiée. Le PAG est un polyéther à terminaisons hydroxy-les à base de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène et ayant des groupements azotures, $-N_3$, sur sa chaîne carbonée. Cette étude a été menée dans le cadre d'une enquête relative à un accident survenu à l'usine-pilote du CRDV en octobre 1989. Elle a permis d'identifier certaines impuretés dans l'échantillon analysé et de conclure que la nature même du polymère impliqué n'était pas en cause dans l'accident. 6

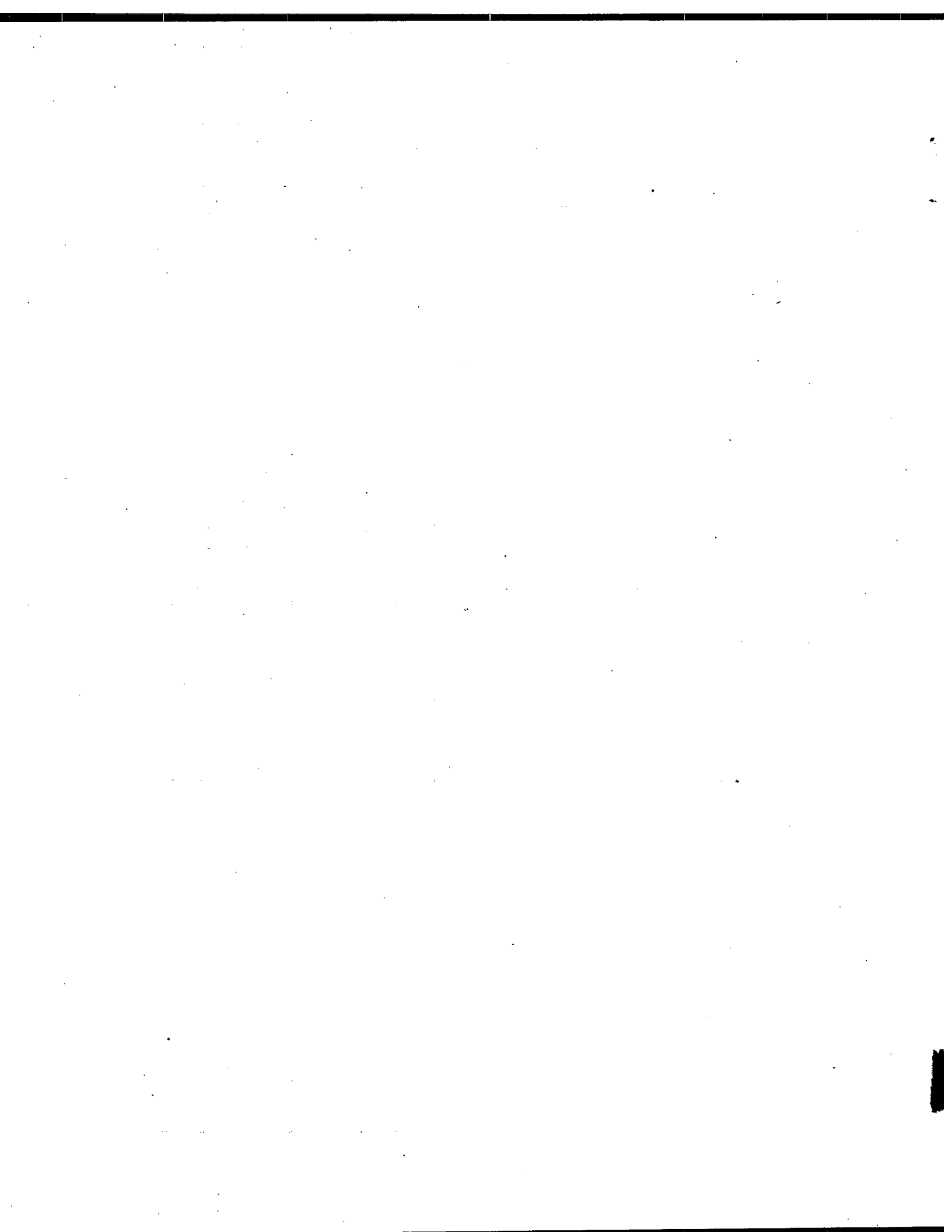
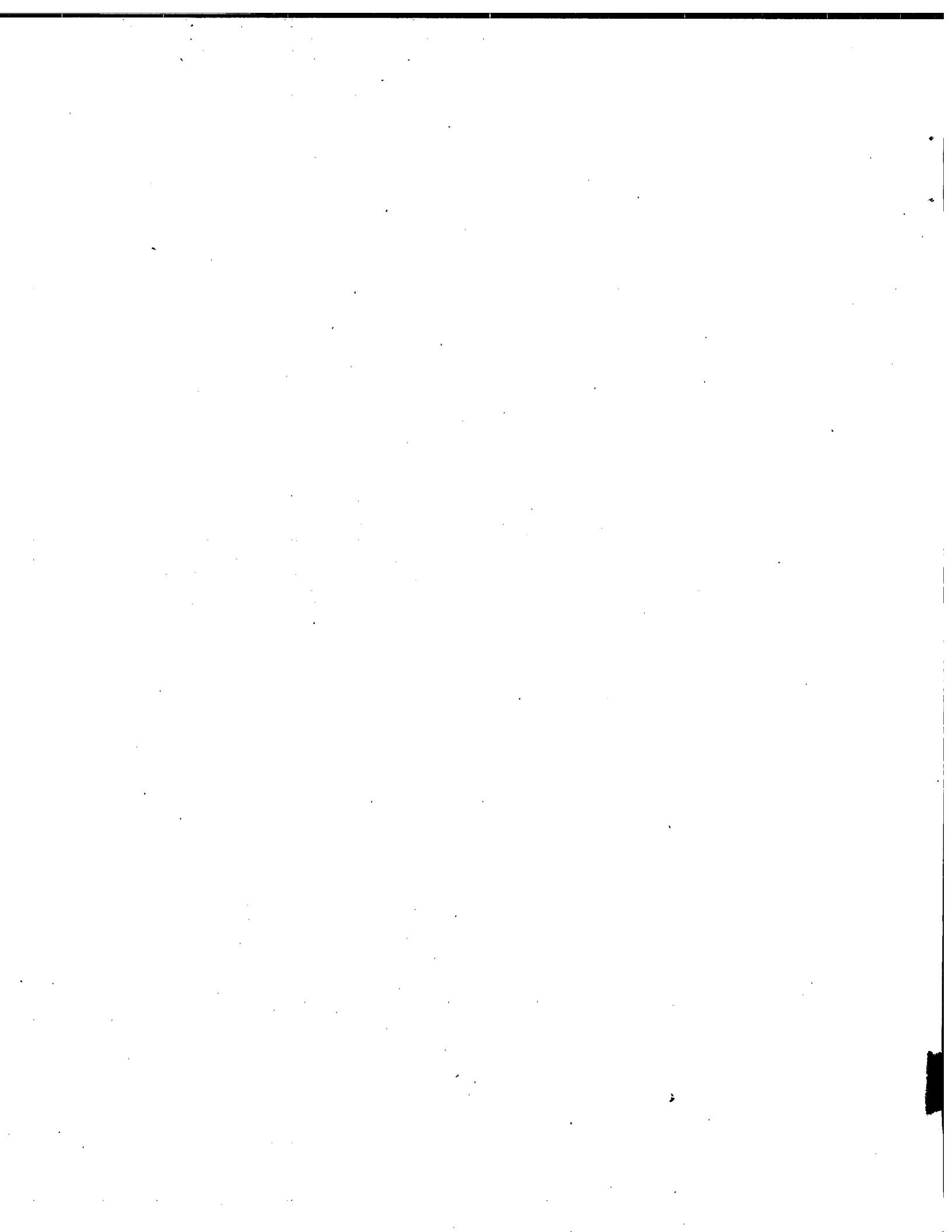


TABLE DES MATIÈRES

ABSTRACT/RÉSUMÉ	i
FICHE DE SYNTHÈSE	v
LISTE DES SYMBOLES.	vii
1.0 INTRODUCTION.	1
2.0 LE POLYAZOTURE DE GLYCIDYLE	2
2.1 PAG-linéaire	2
2.2 PAG-ramifié.	3
2.3 L'échantillon en cause dans l'accident	4
3.0 LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES.	5
3.1 Échantillons étudiés	6
3.2 Résonance magnétique nucléaire	7
3.3 Spectroscopie infrarouge	10
3.4 Stabilité sous vide.	12
3.5 Analyses thermiques.	15
3.6 Calorimétrie à balayage différentiel	16
3.7 Analyse élémentaire.	18
3.8 Chromatographie à perméation de gel.	20
3.9 Viscosimétrie.	22
3.10 Teneur en eau.	24
4.0 DISCUSSION.	24
5.0 CONCLUSION	27
6.0 REMERCIEMENTS	27
7.0 RÉFÉRENCES.	28

FIGURES 1 à 11

TABLEAUX I et II

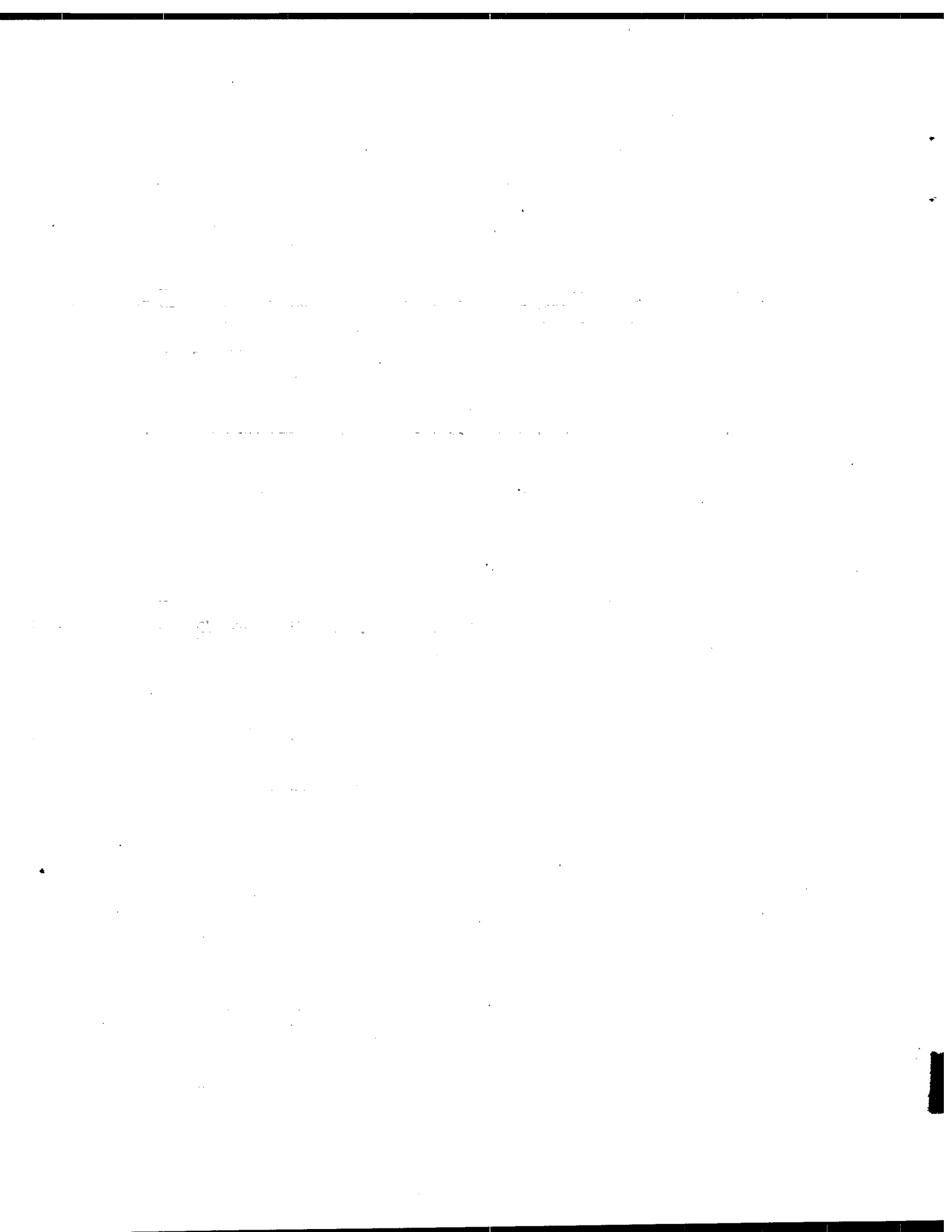


FICHE DE SYNTHÈSE

Une famille de composés chimiques, les polymères énergétiques, font présentement l'objet de recherches en vue de leur application dans des formulations de propergols pour moteurs-fusées, d'explosifs composites et de poudres à canon. Le but des travaux est de produire des formulations qui auront des performances augmentées, une vulnérabilité réduite et une production moindre de fumées lors de la combustion par rapport aux produits conventionnels utilisant des polymères inertes. Ces polymères énergétiques sont en fait d'énormes molécules renfermant des groupements chimiques spécifiques liés à un squelette carboné. Lors de la combustion, ils libèrent des quantités impressionnantes de gaz et d'énergie. Ces polymères devraient pouvoir être utilisés comme base pour la partie caoutchoutique de la formulation. Ainsi leur nature chimique même donnera à la formulation une intégrité mécanique et physique indispensable à sa mise en oeuvre.

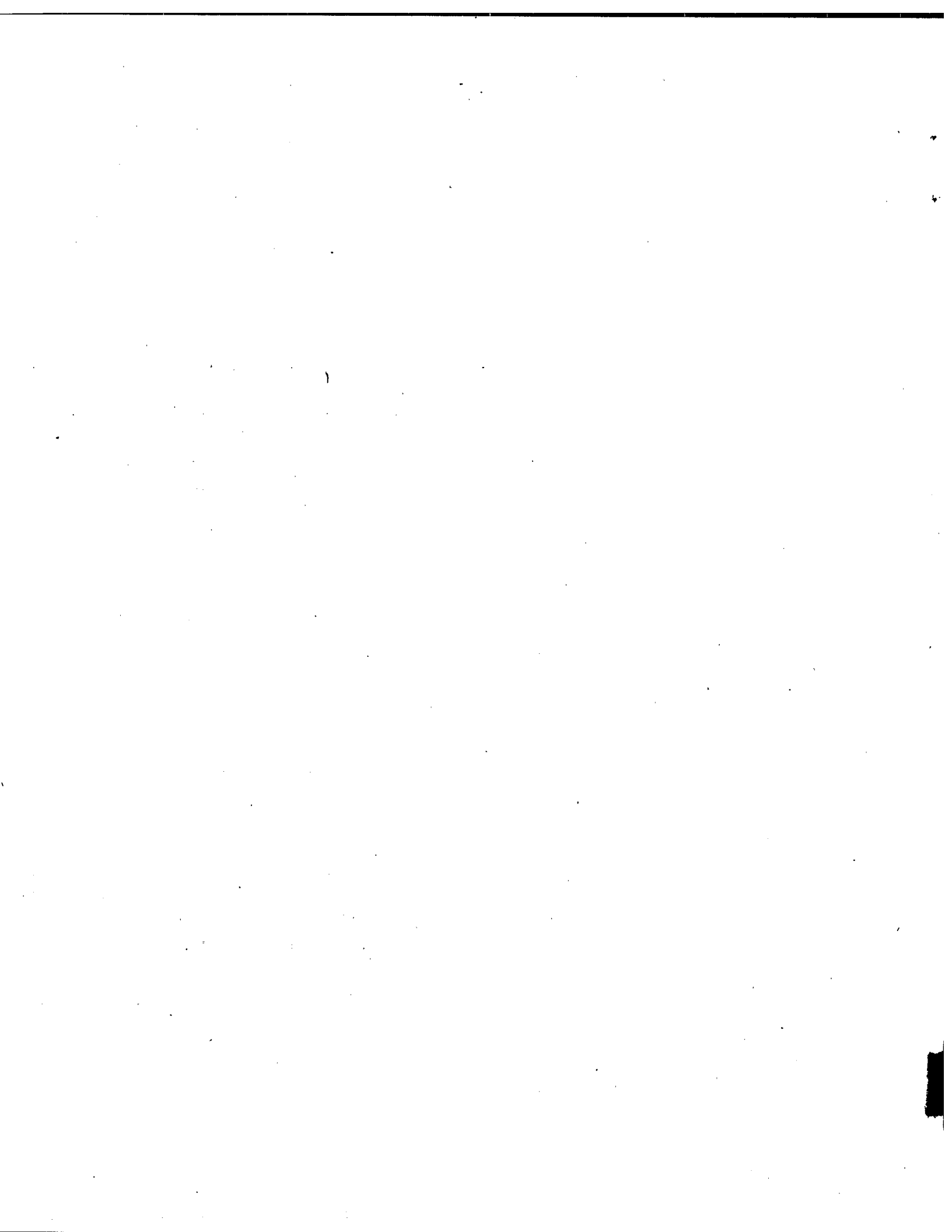
Le CRDV est impliqué depuis quelques années dans de tels travaux de recherche et compte parmi ses réalisations la mise au point du polyazoture de glycidyle, le PAG, à structure moléculaire ramifiée. Ce produit semble voué à un brillant avenir compte tenu des applications potentielles dans les formulations de propergols pour moteurs-fusées et dans les formulations d'explosifs composites. Une usine expérimentale a été installée récemment au CRDV pour produire du PAG-ramifié à l'échelle quart-de-grand. Ce projet d'usine fait suite aux travaux de synthèse, de purification et de caractérisation effectués au laboratoire sur le PAG-ramifié; le but de cette usine est de produire suffisamment de polymère pour les besoins de mise au point au CRDV de propergols, d'explosifs et de poudres à canon de vulnérabilité réduite.

Un accident est survenu à l'automne 1989 à cette usine expérimentale lors de la manipulation d'un échantillon de PAG-ramifié. Les travaux d'analyses chimiques et physico-chimiques décrits dans ce document avaient donc pour but de permettre une caractérisation exhaustive de l'échantillon impliqué dans l'accident. Nous voulions vérifier, entre autres, la stabilité chimique et thermique de l'échantillon et s'il y avait présence d'impuretés susceptibles d'en changer la sensibilité. Le présent mémorandum est un recueil des résultats de caractérisation d'un lot de polyazoture de glycidyle.



LISTE DES SYMBOLES

ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
ECH	Epichlorohydrine
IR	Infrarouge
MeCl	Dichlorométhane
Mn ²	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en poids
PAG	Polyazoture de glycidyle
PECH	Polyépichlorohydrine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofuranne
TSV	Test de stabilité sous vide
[η]	Viscosité intrinsèque



1.0 INTRODUCTION

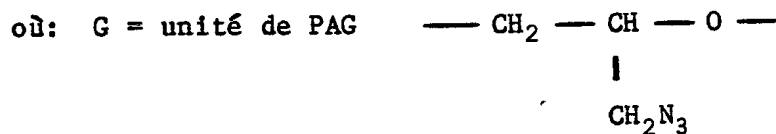
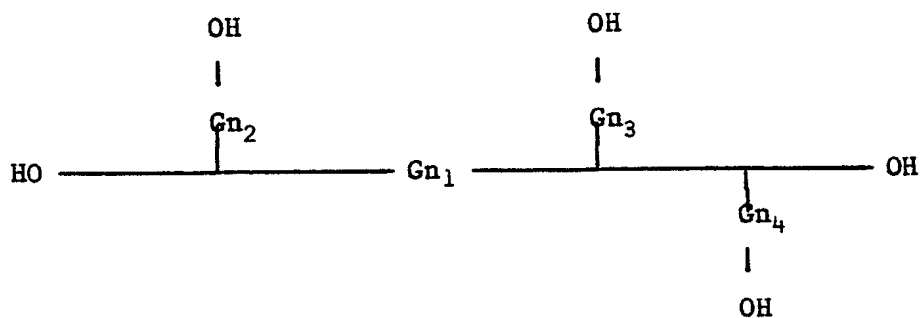
En octobre 1989, un accident est survenu au CRDV lors de la purification d'un échantillon de polyazoture de glycidyle (PAG) de structure moléculaire ramifiée. Dans le but de vérifier si l'échantillon de polymère manipulé était en cause, dû à une sensibilité inadéquate ou à une instabilité particulière, le groupe de Chimie organique/analytique a été mandaté par le comité d'enquête pour en effectuer la caractérisation chimique et physico-chimique exhaustive.

Le polyazoture de glycidyle ramifié est un polymère qui a des fonctions énergétiques consistant en des groupements azotures, $-N_3$, répartis sur la chaîne carbonée. Ce type de polymère a été développé au CRDV suite aux travaux du Dr. E. Ahad (réf. 1, 2 et 3) et il fait l'objet de recherches au CRDV en vue de son incorporation comme liant dans des formulations de propergols pour moteurs-fusées, d'explosifs composites, de poudres à canon et de formulations pyrotechniques. Toutes ces nouvelles formulations sont développées dans le cadre des travaux sur des munitions insensibles dont la vulnérabilité ainsi que la quantité de fumées produites durant la combustion seront réduites.

Les études chimiques et physico-chimiques rapportées devaient nous permettre de conclure si la nature même de l'échantillon de PAG-ramifié était en cause dans l'accident. On a utilisé les techniques de caractérisation chimique suivantes: la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie infrarouge, les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles, l'analyse élémentaire, la calorimétrie à balayage différentiel, la chromatographie à perméation de gel, la viscosimétrie, la détermination du contenu en eau par titrage de type Karl-Fischer ainsi que par thermogravimétrie, et la stabilité chimique sous vide.

2.2 PAG-ramifié

Le PAG fabriqué selon le procédé du Dr. E. Ahad (réf. 1, 2 et 3) a une fonctionnalité en hydroxyle de l'ordre de 10 et par conséquent sa structure chimique est de type ramifié:



n = degré de polymérisation (nombre total d'unités de PAG)

$$n = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \dots + n_s) = \sum_{i=1}^s n_i$$

$$5 < n < 400$$

$$500 < \text{masse moléculaire} < 40\ 000$$

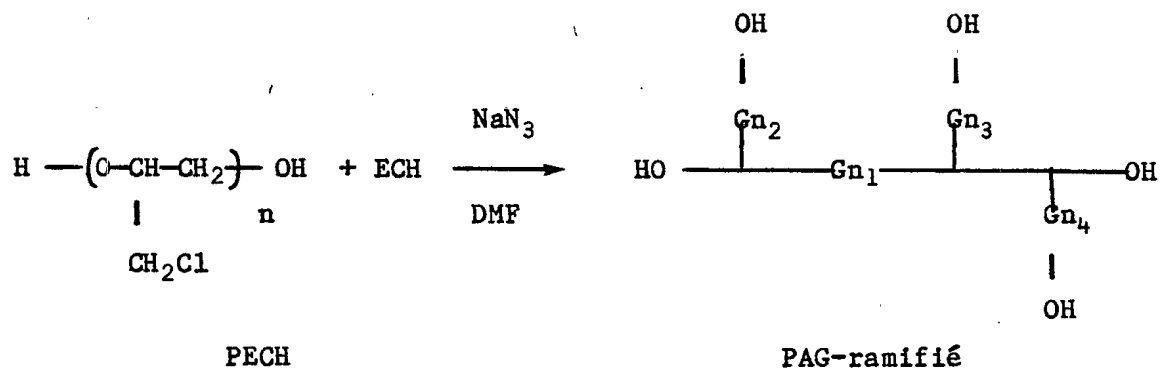
n_1 = nombre d'unités de PAG dans le segment 1

n_2 = nombre d'unités de PAG dans le segment 2

n_s = nombre d'unités de PAG dans le segment s

s = nombre total de segments dans la molécule.

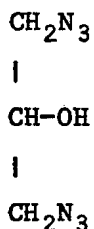
Le PAG-ramifié est produit suite à la dégradation du polyépi-chlorohydrine de haut poids moléculaire en présence du monomère, l'épi-chlorohydrine, avec l'azoture de sodium dans le diméthylformamide (DMF).



2.3 L'échantillon en cause dans l'accident

L'échantillon de polymère impliqué dans les manipulations lors de l'accident survenu à l'usine-pilote du CRDV en octobre 1989, provenait du lot GBP-039 préparé à l'échelle quart-de-grand (réf. 5). C'est un PAG de structure moléculaire ramifiée qui a été synthétisé selon un procédé similaire à celui décrit à la section précédente. La différence réside dans l'ordre d'ajout des réactifs. Lors de la synthèse de GBP-039, cet ordre a été inversé par rapport au protocole précédemment décrit (réf. 1). Dans ce protocole, l'azoture de sodium, NaN_3 , est entièrement incorporé au début de la réaction, puis le monomère ECH est ajouté goutte à goutte durant une période de six heures.

A la référence 6, Vander Werf, Heisler et McEwen ont rapporté avoir formé du 1,3-diazido-2-propanol avec un rendement de 55% lorsqu'ils ont ajouté graduellement une solution aqueuse de NaN_3 à une solution de ECH dans le dioxane à 100°C . Il est à noter que le dioxane est un solvant moins polaire que le diméthylformamide utilisé dans le protocole du Dr. Ahad (réf. 1). La structure chimique du 1,3-diazido-2-propanol est la suivante:



En tenant compte de la réactivité présumément grande des composés azido-organiques de faible masse moléculaire (réf. 6), nous pouvons nous attendre à ce que le 1,3-diazido-2-propanol puisse être un composé particulièrement réactif à cause du nombre de fonctions azoture, 2, pour le nombre de carbones, 3, formant la chaîne carbonée.

En se basant sur la viscosité relativement faible du produit (voir section 3.1) ainsi que sur la procédure expérimentale suivie lors de la synthèse du lot GBP-039 et en tenant compte de ce que Vander Werf et al. ont rapporté (réf. 6), nous avons débuté nos analyses chimiques de l'échantillon de polymère prélevé du lot GBP-039 en suspectant la présence de 1,3-diazido-2-propanol ou d'autres produits de même nature.

3.0 LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

En vue d'effectuer une caractérisation chimique complète du polymère GBP-039, nous avons planifié de le soumettre à une panoplie de techniques d'analyses. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire des noyaux ^1H et ^{13}C ainsi que la spectroscopie infrarouge comprenant l'étude particulière des bandes d'absorption dues aux fonctions hydroxyles, nous renseignent sur la structure même du polymère et permettent de vérifier la présence d'impuretés.

De même, la calorimétrie à balayage différentiel pour évaluer la pureté et la stabilité, l'analyse élémentaire pour déterminer le contenu en carbone, hydrogène, azote et oxygène, la chromatographie à perméation de gel et la viscosimétrie pour déterminer la masse molaire, nous renseignent sur les propriétés physico-chimiques du polymère.

Le comportement thermique du polymère peut être évalué au moyen d'analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles. La stabilité chimique du polymère sur une longue période de temps peut être estimée grâce au test de stabilité sous vide à 100°C durant 48 heures, qui correspond en fait à un vieillissement accéléré. Un titrage de type Karl-Fischer permet de doser le contenu en eau, contenu qui peut également être vérifié par thermogravimétrie.

3.1 Echantillons étudiés

L'échantillon de polyazoture de glycidyle soumis aux analyses provenait du lot GBP-039. Une quantité de 50g a été prélevée sur les lieux mêmes de l'accident et mise dans une bouteille de verre. Au moment du prélèvement, l'échantillon paraissait homogène, d'une couleur brun foncé et d'une viscosité apparente plus faible que celle attendue normalement pour ce genre de produit lorsque fabriqué en laboratoire. En vue d'effectuer nos analyses physico-chimiques, nous avons préparé trois échantillons distincts:

GBP-039-A correspondant au polymère GBP-039 brut tel que prélevé sur les lieux de l'accident;

GBP-039-B correspondant à une partie de l'échantillon GBP-039-A, que nous avons soumis à une évaporation du contenu volatil sous une pression de 4 Torr, à 60°C durant 12 heures;

GBP-039-C correspondant à une partie de l'échantillon GBP-039-B, auquel nous avons rajouté en poids, 13% de dichlorométhane (CH_2Cl_2) et 5% d'acétone (CH_3COCH_3).

Dans certains cas, des analyses d'échantillons de PAG-linéaire commercial, provenant du lot GLR-1000-5-2 de masse moléculaire 2000 obtenu de Rocketdyne (EU), ainsi que de PAG-ramifié préparé au laboratoire selon la méthode brevetée (Réf. 1) et provenant du lot GBL-50 de masse moléculaire 3500, sont incluses pour fin de comparaison avec le comportement du polymère GBP-039 préparé à l'usine-pilote.

3.2 Résonance magnétique nucléaire

Le rôle de la résonance magnétique nucléaire (RMN) dans cette étude est d'identifier en premier lieu la nature des produits volatils présents dans l'échantillon GBP-039 ainsi que d'examiner s'il existe une anomalie dans la structure du PAG.

Le spectre de RMN du noyau ^{13}C de l'échantillon de polymère brut, GBP-039-A, a été enregistré en un premier temps et est donné à la fig. 1. Sur cette figure, chaque atome de carbone de la molécule donne lieu à un pic différent dont l'origine des principaux est attribuable aux fonctions CHO, CH_2O et CH_2N_3 du PAG. Cependant, quelques pics suspects seront identifiés un peu plus loin comme étant dus à des produits volatils: l'acétone et le dichlorométhane.

Par la suite, l'échantillon GBP-039-A a été soumis à une évaporation sous pression réduite, 4 Torr, et les spectres de RMN des noyaux ^{13}C et ^1H de la composante volatile sont illustrés aux fig. 2 et 3. Par comparaison avec des spectres de la littérature (réf. 7 et 8), ces derniers ont été identifiés comme étant un mélange de dichlorométhane et d'acétone. La quantité de ces solvants, évaluée par l'intégration des pics dans l'échantillon brut, GBP-039-A (fig. 1), est de 13% de dichlorométhane et de 5% d'acétone. Le spectre de RMN du ^{13}C de l'échantillon exempt des produits volatils, GBP-039-B, a aussi été enregistré. Il est donné à la fig. 4a. Nous l'avons comparé au spectre d'un échantillon de PAG-ramifié, GBL-50, synthétisé au laboratoire et donné à la fig. 4b. Malgré que les échelles d'intensité soient diffé-

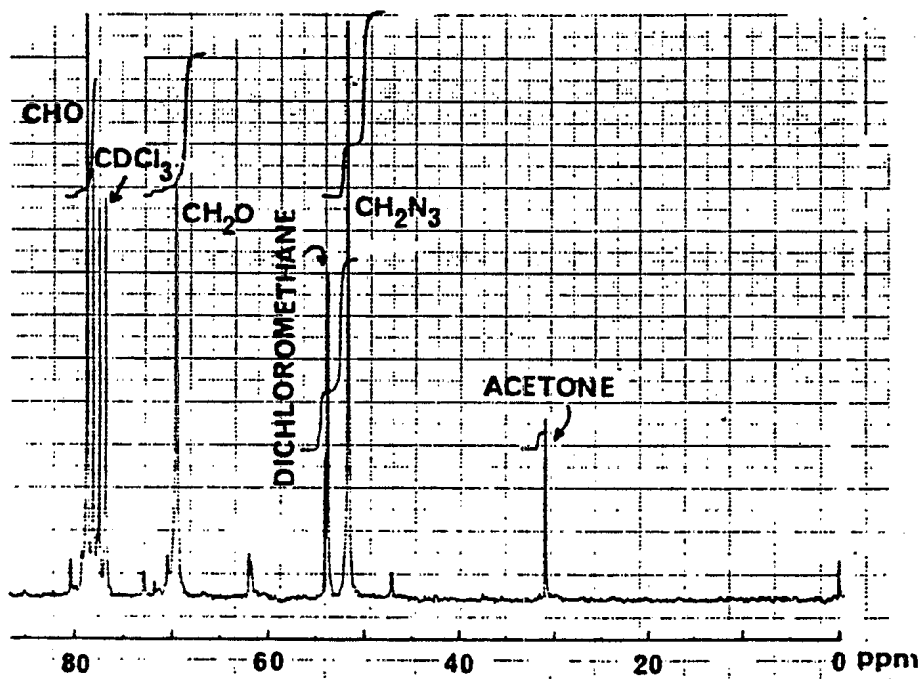


FIGURE 1 - Spectre de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C de l'échantillon GBP-039-A

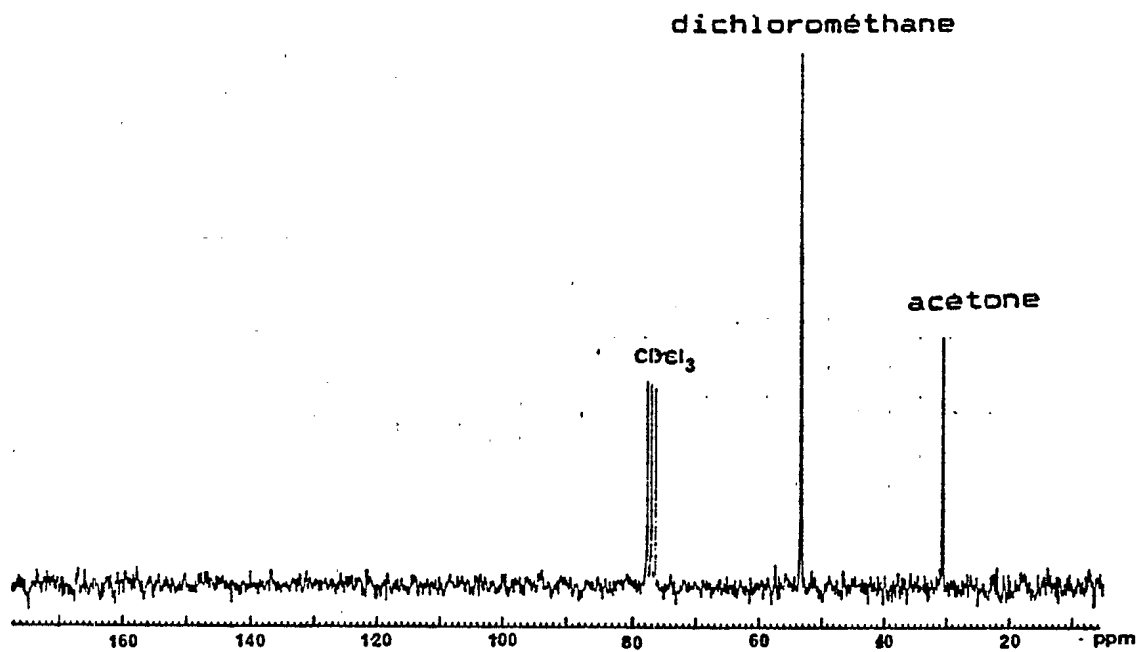


FIGURE 2 - Spectre de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C du contenu volatil prélevé lors de la préparation de l'échantillon GBP-039-B.

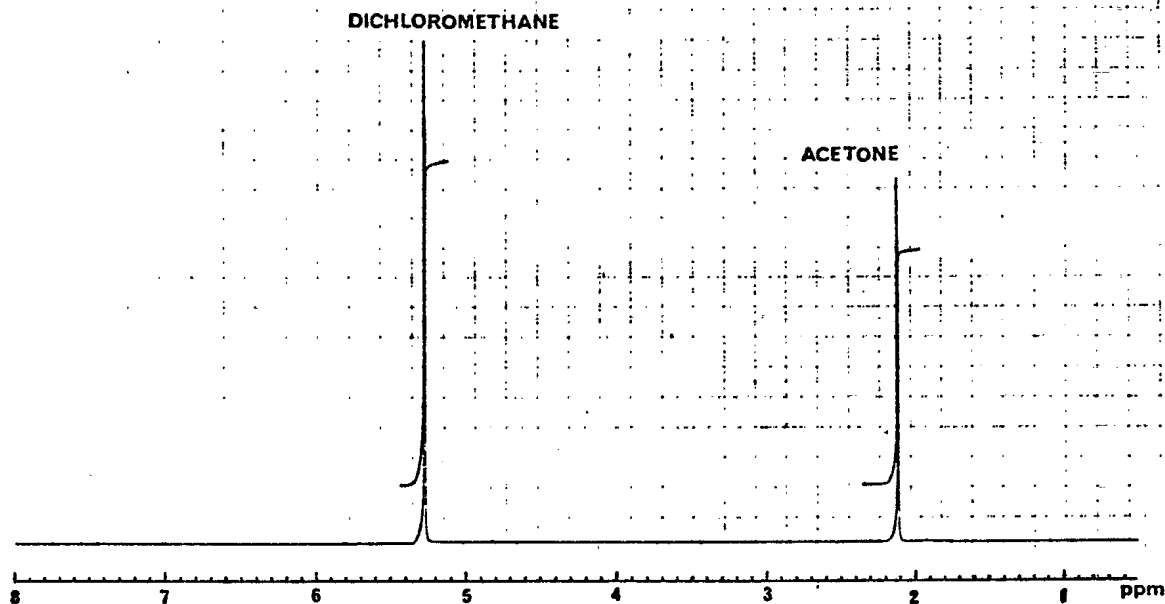


FIGURE 3 - Spectre de résonance magnétique nucléaire du ^1H du contenu volatil prélevé lors de la préparation de l'échantillon GBP-039-B.

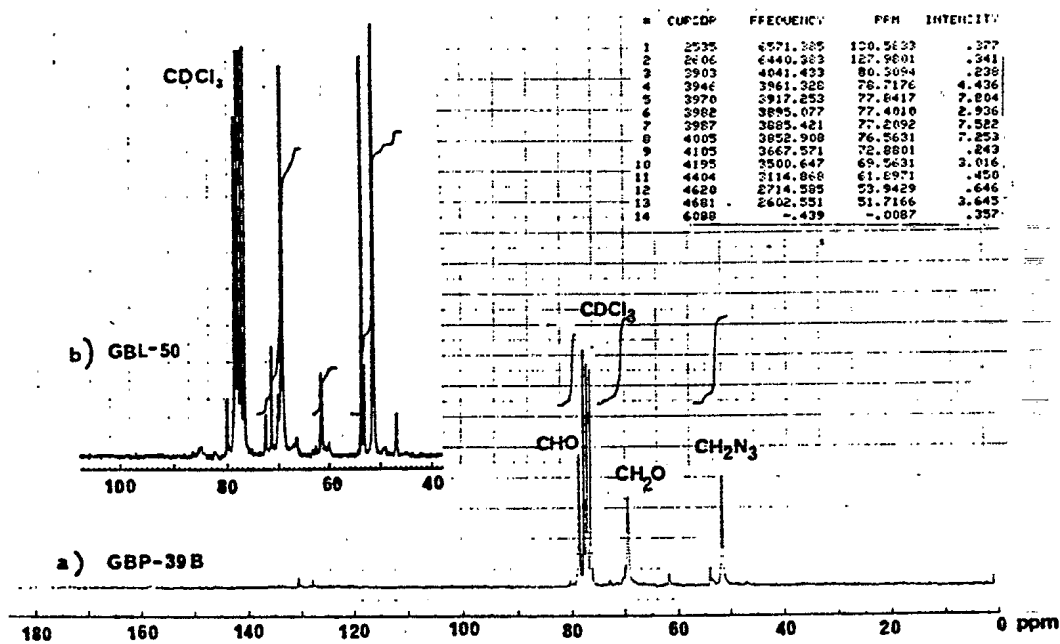


FIGURE 4 - Spectre de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C
 a) de l'échantillon GBP-039-B
 b) de l'échantillon GBL-50

rentes sur la figure, une observation attentive des deux spectres (fig. 4a et 4b) nous permet de conclure que tous les signaux du GBL-50 et du GBP-039-B sont identiques. L'étude des spectres ne permet donc pas de constater de différence structurale appréciable entre ces deux composés.

En somme, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire a permis de déterminer que l'échantillon de polymère GBP-039 impliqué dans l'accident était constitué en majorité de polyazoture de glycidyle contaminé par un mélange de 13% de dichlorométhane et 5% d'acétone.

3.3 Spectroscopie infrarouge

3.3.1 Interprétation du spectre IR

Le spectre infrarouge (IR) de l'échantillon GBP-039-A est donné à la fig. 5. Ce spectre est tout à fait similaire aux spectres IR des échantillons de PAG-ramifié synthétisés au laboratoire selon le procédé breveté (réf. 1, 2 et 3). Les bandes d'absorption caractéristiques sont situées vers 3402 cm^{-1} , 2095 cm^{-1} , 1281 cm^{-1} et 1119 cm^{-1} .

L'absorption située vers 3402 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements -OH. Les bandes situées vers 2095 cm^{-1} et 1281 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux élongations en phase et hors-phase des groupements azotures ($-N_3$). Finalement la bande vers 1119 cm^{-1} est due aux élongations des groupements éther (C-O-C).

3.3.2 Détermination du poids équivalent

Le spectre d'une solution de l'échantillon GBP-039-A dans le THF est illustré à la fig. 6. Ce spectre nous indique, par la présence des deux bandes vers 3572 cm^{-1} et 3501 cm^{-1} , que l'échantillon contient de l'eau.

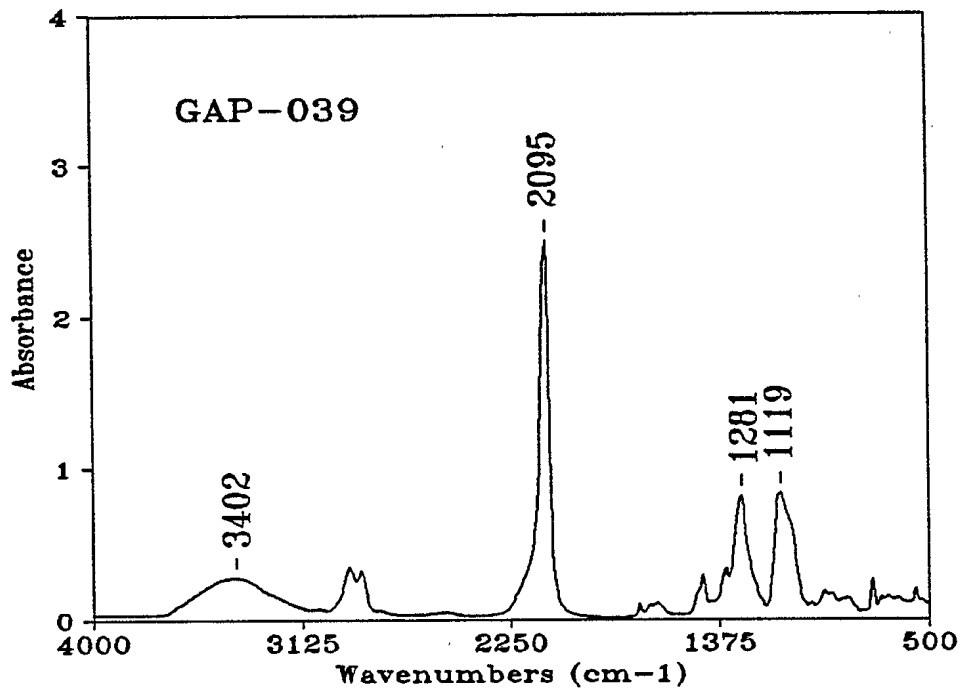


FIGURE 5 - Spectre infrarouge de l'échantillon GBP-039-A

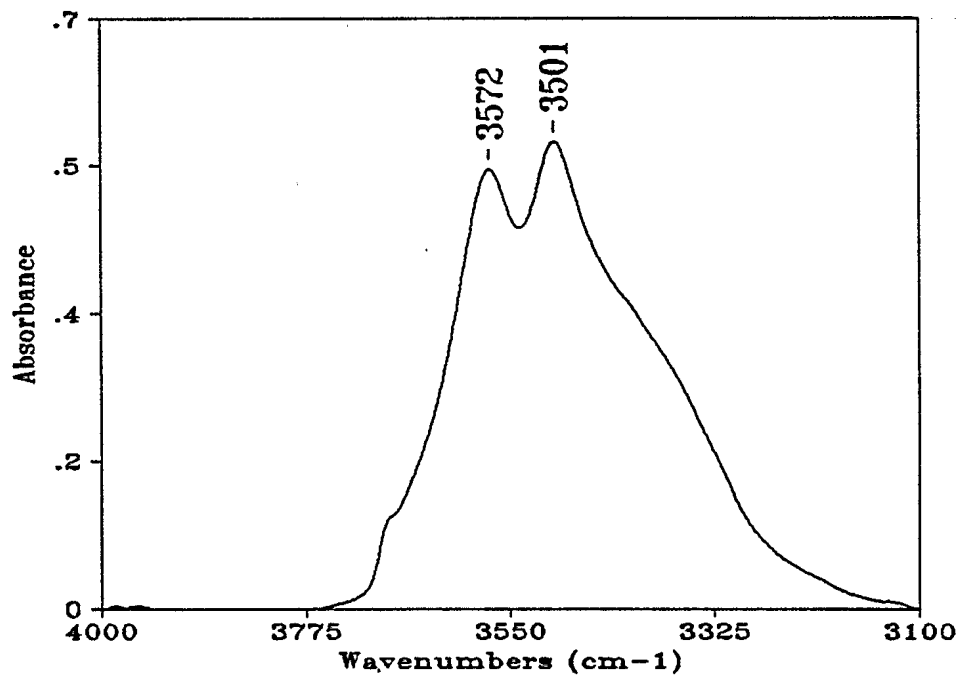


FIGURE 6 - Spectre FTIR d'une solution de GBP-039-A dans le THF

Le spectre IR par transformée de Fourier (FTIR) de l'échantillon séché, GBP-039-B, dans une solution de THF est donné à la fig. 7. Ce spectre montre une seule absorption symétrique vers 3400 cm^{-1} et l'absence des deux absorptions à 3572 cm^{-1} et 3501 cm^{-1} nous indique que l'eau a été presque complètement éliminée. Cette absorption symétrique que nous observons sur le spectre de la fig. 7 est due aux élongations des groupements hydroxyles en liaisons hydrogène avec le solvant utilisé, soit le THF.

C'est en se basant sur cette absorption que le poids équivalent du polymère GBP-039 a été évalué selon la méthode décrite à la réf. 9. Le résultat moyen obtenu pour quatre essais sur le GBP-039-B, est de $980\text{ g/}\text{éq-OH}$.

3.4 Stabilité sous vide

Du point de vue sécurité, la stabilité chimique et la stabilité thermique d'un composé sont très importantes. Cela s'avère particulièrement vrai pour les produits énergétiques. Etant donné que la cinétique de décomposition thermique et chimique est très complexe et que les mécanismes de réactions ne sont pas toujours très bien connus, la plupart des méthodes servant à déterminer la stabilité d'un composé chimique sont empiriques.

Plusieurs techniques sont présentement utilisées pour déceler l'instabilité d'un composé chimique isolé ou en contact avec d'autres substances chimiques. Les techniques les plus connues sont l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie à balayage différentiel.

Dans le cas de mélanges, d'autres techniques sont très utiles: la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie sur couches minces et la spectrométrie de masse. Toutes ces techniques servent à

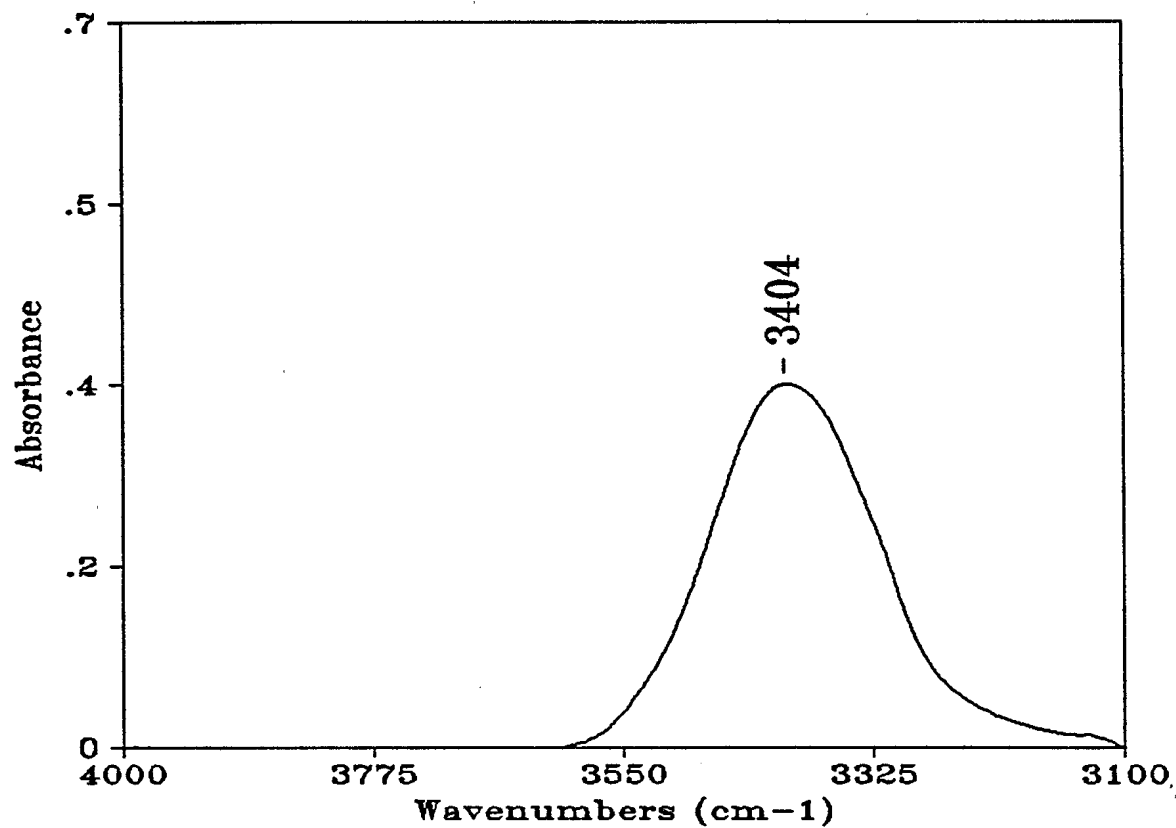


FIGURE 7 - Spectre FTIR d'une solution de GBP-039-B dans le THF

séparer, à identifier et à quantifier les produits de décomposition. Cependant ces méthodes sont laborieuses et exigent beaucoup de temps. Il est donc indispensable de connaître un paramètre facilement quantifiable et reproductible pouvant caractériser la stabilité d'un composé ou la compatibilité de celui-ci avec les autres composants d'un mélange.

Il a été observé que les produits instables dégagent des gaz sous l'effet de la température. Partant de cette observation, une technique a été mise au point: le test de stabilité sous vide (TSV). Le TSV, également appelé test de compatibilité lorsqu'il s'agit d'un mélange, consiste à chauffer un produit ou un mélange sous vide et à observer le volume des gaz dégagés. Bien que le TSV soit une méthode empirique basée sur le fait qu'un produit instable ou qu'un mélange incompatible dégage des gaz non-condensables, ce qui n'est pas toujours le cas, ce test s'avère toutefois très utilisé. Une description complète du test de stabilité sous vide, tel qu'utilisé par la marine américaine, est donnée aux références 10 et 11. Quelques méthodes diffèrent légèrement quant à la température du test ou à sa durée. Nous avons utilisé le test standard MIL-STD-650, méthode 503.1 (réf. 12) pour caractériser l'échantillon GBP-039-B. Cette méthode implique un vide de 5 Torr et une température de 100°C appliqués durant une période de 48 heures. Pour un tel test, il a été établi qu'un composé est jugé stable si la quantité de gaz émis ne dépasse pas 2 mL/g. De même, deux produits sont jugés compatibles, si le volume total de gaz dégagés ne dépasse pas la somme des volumes de gaz dégagés par chacun des composants pris séparément.

Trois échantillons de GBP-039-B ont donc été chauffés sous vide à 100°C durant 48 heures tel que stipulé par la méthode. Pour réaliser l'expérience, nous avons fait le vide dans le montage trois fois de façon consécutive à une heure d'intervalle après y avoir introduit le polymère. Cette étape permettait, nous l'espérons, d'éliminer toutes

traces de solvants et d'autres espèces volatiles. Les montages ont alors été chauffés à 100°C. Il faut mentionner qu'aucune condensation n'a été observée sur les parois du tube durant le test. Les pressions que nous avons lues sont donc imputables à des gaz. Les volumes de gaz obtenus sont de: 5,39 mL/g et 5,70 mL/g. Le troisième montage ayant souffert d'une perte de vide, aucune valeur n'est disponible pour celui-ci.

Ainsi nous pouvons dire que l'échantillon GBP-039-B ne passe pas avec succès le test de stabilité sous vide. De là, nous pouvons avancer que ce polymère est soit instable ou encore qu'il contient des espèces volatiles qui n'auraient pas été complètement éliminées lors des étapes de préparation des échantillons au TSV. Nous croyons qu'il est fort probable que l'échantillon contienne encore des oligomères volatils de faible masse moléculaire qui contribueraient à faire augmenter la pression dans la cellule du TSV.

3.5 Analyses thermiques

L'analyse thermique dans son sens le plus large est la mesure de la variation d'une propriété physique ou chimique d'un matériel en fonction de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence inerte alors que l'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer le gain ou la perte de poids d'un échantillon en fonction de la température. L'exécution simultanée de l'ATD et de l'ATG améliore les possibilités des deux méthodes, l'information obtenue étant complémentaire. La consultation des deux thermogrammes permet dans plusieurs cas de déterminer quel type de transition thermique est en jeu (réf. 13).

Nous avons enregistré les thermogrammes d'ATD et d'ATG des échantillons GBP-039-A, -B et -C, ainsi que des échantillons de

référence, GLR-1000-5-2 et GBL-050, afin de comparer leur comportement thermique. Les analyses thermiques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage N° 910 de la compagnie Dupont. Les analyses thermogravimétriques quant à elles, ont été effectuées avec un analyseur thermogravimétrique N° 951 de la même compagnie. Les thermogrammes ont été enregistrés à partir de la température ambiante jusqu'à 700°C avec un incrément de 10°C par minute. Le poids des échantillons varie de 10,1 mg à 10,7 mg.

Le comportement thermique des cinq échantillons par ATD est rapporté à la fig. 8. Nous constatons aisément que les courbes obtenues se superposent et que les échantillons ont des comportements thermiques analogues. Dans tous les cas, les courbes démontrent des exothermes qui ont pour maximum des valeurs de $230 \pm 2^\circ\text{C}$. Ce type d'analyse thermique ne permet pas de déceler de différence notable entre les cinq échantillons soumis.

Nous retrouvons à la fig. 9 les analyses thermogravimétriques des cinq échantillons. L'échantillon GBP-039-A subit une perte de poids importante sous 100°C, ce qui suggère qu'il contient des substances volatiles. D'autre part, l'échantillon GBP-039-C auquel nous avons rajouté une quantité connue de solvants volatils possède un comportement thermogravimétrique qui se rapproche de l'échantillon GBP-039-A. L'échantillon GBP-039-B, échantillon duquel les volatils ont été préalablement évaporés, démontre un thermogramme intermédiaire à celui d'un PAG-linéaire, GLR-1000-5-2, et à celui d'un PAG-ramifié, GBL-050, exempt de la perte de poids sous 100°C.

3.6 Calorimétrie à balayage différentiel

Le comportement thermique des échantillons GBP-039-A, -B et -C a été évalué à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel de Perkin-Elmer, modèle DSC-2, à des taux de chauffe de 10°C/min et 20°C/min.

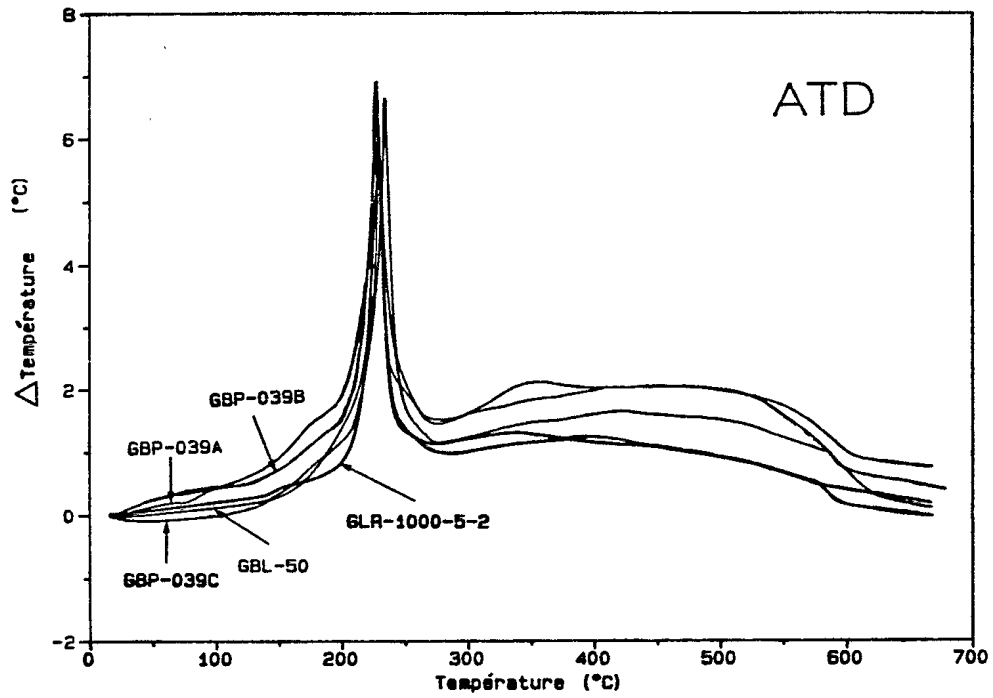


FIGURE 8 - Courbes d'analyse thermique différentielle

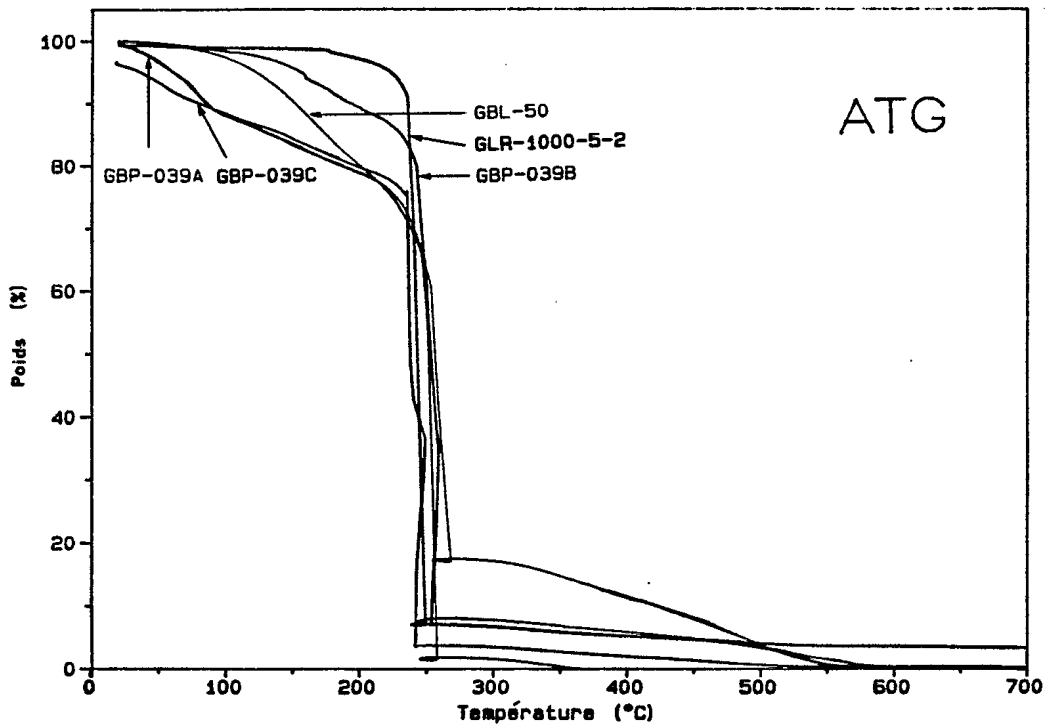


FIGURE 9 - Courbes thermogravimétriques

Cette étude nous permet de constater que l'échantillon GBP-039-A contient des espèces volatiles dont le point d'ébullition est situé sous 75°C. Le thermogramme présente une série de pics endothermiques à partir de 40°C se poursuivant jusqu'au début de l'exotherme de décomposition du PAG à 137°C. Ce comportement thermique est reproduit dans le cas de l'échantillon GBP-039-C. Les échantillons GBP-039-A et -C donnent lieu à des thermogrammes difficilement reproductibles, ceci étant dû au fait que ces échantillons sont contaminés par des solvants volatils, et que ces solvants peuvent s'évaporer lors de la mise en oeuvre de l'échantillon (capsulage du contenant).

Quant au GBP-039-B, les résultats de l'étude calorimétrique différentielle sont reproductibles et correspondent à ce à quoi l'on peut s'attendre pour un PAG-ramifié. Nous observons dans ce cas le début de l'exotherme de décomposition du PAG à 137°C sans la présence de pics endothermiques entre 40°C et 137°C.

3.7 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire pour déterminer le contenu en carbone, hydrogène, azote et oxygène a été effectuée avec un instrument de Perkin-Elmer, modèle 240 CHN. Les résultats obtenus pour les échantillons GBP-039-A et -B se retrouvent au tableau I. Les valeurs théoriques pour le PAG ainsi que pour un mélange (82% PAG / 13% MeCl₂ / 5% acétone) sont également rapportées au tableau I.

Les résultats obtenus avec l'échantillon GBP-039-B correspondent à toutes fins pratiques aux résultats attendus pour un PAG. Les résultats de RMN rapportés à la section 3.2 ont indiqué que l'échantillon GBP-039-A contenait environ 13% de MeCl₂ et 5% d'acétone. Or les résultats de l'analyse élémentaire pour l'échantillon GBP-039-A sont légèrement différents des valeurs théoriques calculées pour un mélange (82% PAG / 13% MeCl₂ / 5% acétone). Ceci s'explique par l'évaporation

TABLEAU I

Résultats des analyses élémentaires

échantillon	C %	H %	N %	O %	Cl %	Remarques
PAG $C_3H_5ON_3$ M=99	36,4	5,1	42,4	16,2	0	valeurs théoriques
MeCl ₂ CH_2Cl_2 M=84	14,3	2,4	0	0	83,3	valeurs théoriques
Acétone CH_3COCH_3 M=58	62,1	10,3	0	27,6	0	valeurs théoriques
PAG/MeCl ₂ /Acétone 82% 13% 5%	34,8	5,0	34,8	14,6	10,8	valeurs théoriques
GBP-039-A	36,5	4,3	38,0	16,6	--	valeurs expérimentales
GBP-039-B	38,2	4,4	40,8	16,6	--	valeurs expérimentales

des solvants volatils lors du capsulage des récipients utilisés en analyse élémentaire. Le même phénomène a déjà été observé lors des tests de calorimétrie à balayage différentiel rapportés à la section 3.6. En effet, l'analyseur élémentaire ainsi que le calorimètre pour DSC sont

deux instruments fabriqués par la même firme, Perkin-Elmer, et utilisent le même type de contenants pour les tests.

3.8 Chromatographie à perméation de gel

Les études de chromatographie à perméation de gel (CPG) ont été effectuées avec un instrument de la firme Waters, modèle 244A, à une température de 25°C et en utilisant le THF (sans stabilisateur) comme solvant avec un débit de 1,0 mL/min. Sept colonnes Ultrastyrigel de Waters ont été utilisées avec des porosités moyennes respectives de 10^5 Å, 10^4 Å, 10^3 Å, 500 Å, 500 Å, 100 Å et 100 Å. Un détecteur ultraviolet (UV) de Waters, modèle 440, a été utilisé à 280 nm. Les colonnes ont été étalonnées selon la méthode décrite à la référence 3.

Les échantillons GBP-039-A, -B et -C ont été caractérisés par CPG. A la fig. 10, le chromatogramme CPG de l'échantillon GBP-039-A présente un pic principal ayant trois petits épaulements suivis de trois petits pics (a, b et c) et de deux autres petits pics (d et e). Les épaulements ainsi que les pics a, b et c correspondent aux oligomères du PAG tel qu'indiqué au tableau II. Les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) de l'échantillon GBP-039-A sont respectivement de 5200 g/mole et de 3400 g/mole. Utilisant la valeur de 980 g/éq.-OH pour le poids équivalent déterminé à la section 3.3.2, on trouve une fonctionnalité en hydroxyle de l'ordre de 3,5 pour l'échantillon GBP-039; la fonctionnalité étant déterminée par le rapport (M_n /poids équivalent).

Le chromatogramme de l'échantillon GBP-039-B à la fig. 11 est semblable au chromatogramme de l'échantillon GBP-039-A à l'exception du pic (d) à 74,1 mL qui n'est pas apparent dans le cas de l'échantillon GBP-039-B. Ce pic est probablement dû au solvant puisque sa masse moléculaire est inférieure à 100. Le chromatogramme de l'échantillon GBP-039-C est semblable au chromatogramme de l'échantillon GBP-039-A.

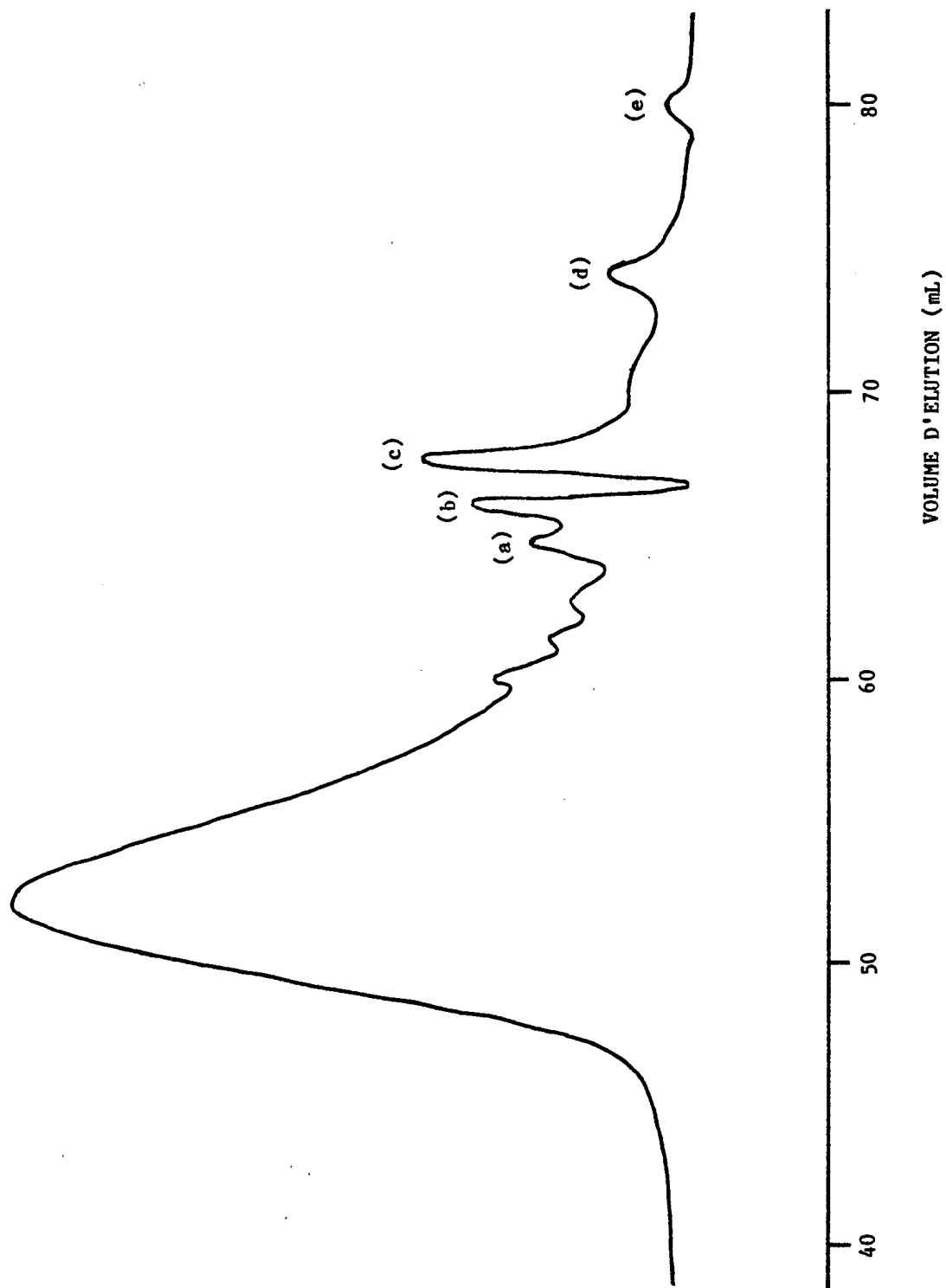


FIGURE 10 - Chromatogramme CPG de GBP-039-A (avec un détecteur UV, 2800 Å)

TABLEAU IIDescription des pics du chromatogramme CPG de l'échantillon GBP-039-A

pic	volume d'élution ± 0,5 mL	masse moléculaire approximative (M_w) g/mole
pic principal	52,5	$M_w=5200$; $M_n=3400$
1 ^{er} épaulement	60,3	800
2 ^{eme} épaulement	61,5	600
3 ^{eme} épaulement	62,8	400
petit pic (a)	64,7	300
petit pic (b)	66,2	200
petit pic (c)	67,8	100-200
petit pic (d)	74,1	<100
petit pic (e)	80,1	<100

En conclusion, l'échantillon GBP-039-A contient du solvant. La technique de CPG n'est pas appropriée pour l'analyse qualitative et quantitative de solvants dans le polymère.

3.9 Viscosimétrie

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ de l'échantillon GBP-039-B a été déterminée dans le THF à 25°C utilisant un viscosimètre de type Ubbelohde. La valeur obtenue de $[\eta]$ est de 0,060 dL/g. La masse moléculaire peut également être calculée à partir de la relation de Mark-Houwink:

$$[\eta] = 6,73 \times 10^{-4} M_w^{0,54} \quad [1]$$

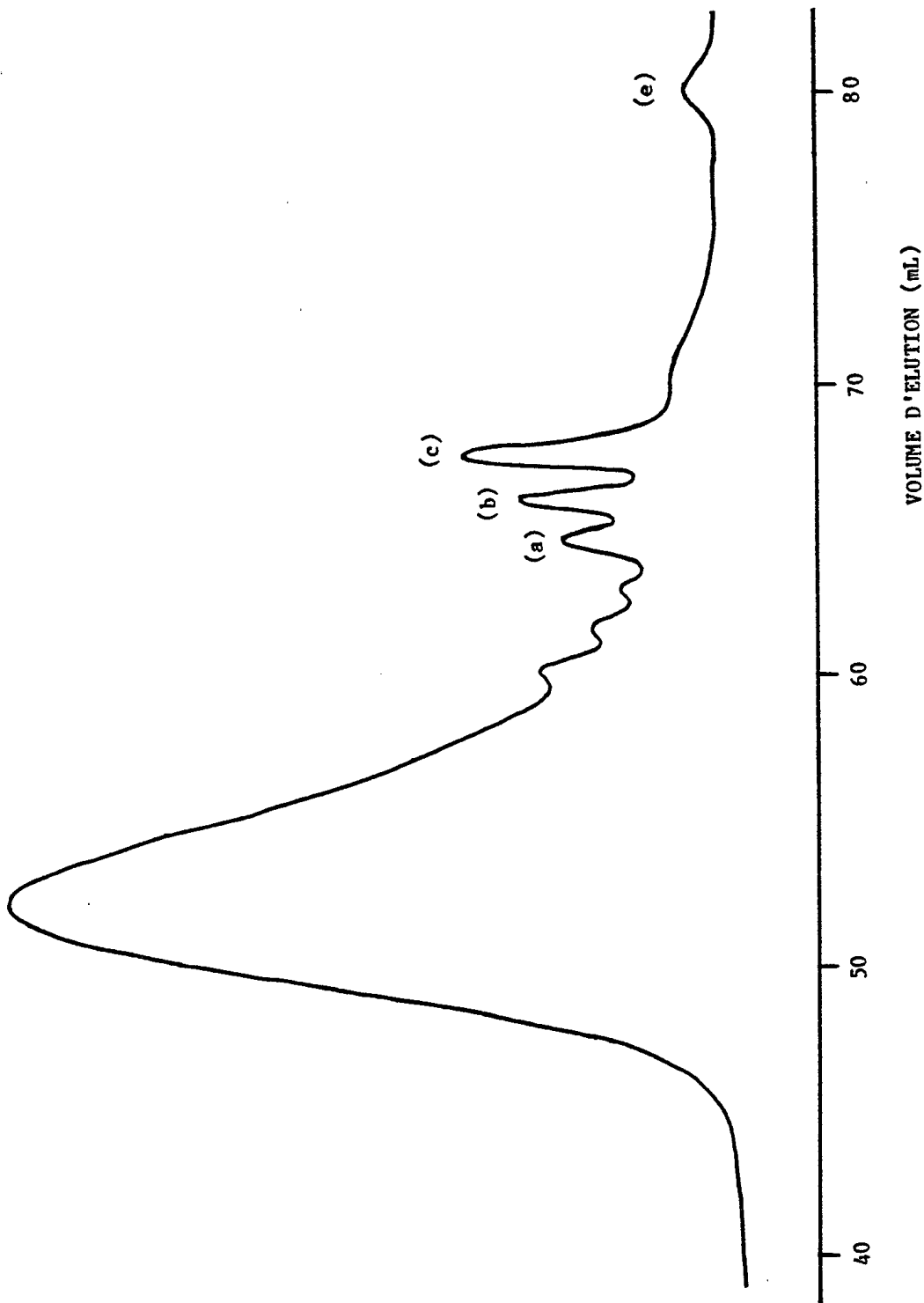


FIGURE 11 - Chromatogramme CPG de GBP-039-B (avec un détecteur UV, 2800 Å)

Cette relation a été établie et rapportée pour le PAG-ramifié à la référence 3. Dans cette relation, M_w est la moyenne pondérale de la masse moléculaire. En utilisant la relation [1], nous trouvons pour l'échantillon GBP-039-B une valeur de $M_w=4100$ g/mol à comparer à une valeur de $M_w=5200$ g/mol déterminée par CPG pour l'échantillon GBP-039-A.

3.10 Teneur en eau

La teneur en eau des échantillons GBP-039-A et -B, a été déterminé par la technique de titrage Karl-Fischer à l'aide d'un appareil de la compagnie Mettler modèle DL-18, ainsi que par thermogravimétrie, à l'aide d'un analyseur d'humidité Computrac TMX de la compagnie Arizona Instruments.

L'appareil du type Karl-Fischer a été étalonné par ajout quantitatif de dihydrate de tartrate de sodium. Les analyses par titrage ont révélé une teneur en eau de 2,39% pour l'échantillon GBP-039-A et de 0,69% pour l'échantillon GBP-039-B.

L'analyseur d'humidité par thermogravimétrie indique des pourcentages d'eau dans le même ordre de grandeur, soit 2,80% pour l'échantillon GBP-039-A et 0,58% pour le GBP-039-B. En tenant compte de l'erreur entachant les valeurs obtenues par thermogravimétrie et par titrage, nous pouvons conclure que les deux ensembles de valeurs concordent. Ainsi, en résumé, la teneur en eau pour l'échantillon de polymère GBP-039 impliqué dans l'accident est évaluée à 2,6%.

4.0 DISCUSSION

La panoplie de techniques utilisées pour la caractérisation chimique et physico-chimique du polymère GBP-039 impliqué dans l'accident ont permis de déterminer que ce produit était en fait constitué

d'un mélange de 13% de dichlorométhane, 5% d'acétone, 2,6% d'eau et 79,4% de PAG de masse moléculaire en poids égale à 5200 g/mole. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire a permis d'identifier et de quantifier les solvants présents dans le polymère. La spectroscopie infrarouge a permis de déterminer le poids équivalent en hydroxyle, 980 g/éq.-OH, du polymère et a aussi mis en évidence la présence d'eau.

Le test de stabilité sous vide permet de soupçonner la présence d'espèces volatiles autres que les solvants déjà identifiés par RMN. Les études par analyses thermiques confirment la présence de ces espèces volatiles dans le polymère et fournissent de l'information sur leur température d'ébullition. De même par calorimétrie à balayage différentiel, nous observons une première espèce avec un point d'ébullition de 40°C (dichlorométhane) puis une deuxième espèce avec un point d'ébullition de 55°C (acétone).

L'analyse élémentaire confirme la nature chimique du polymère PAG dans l'échantillon GBP-039. Cette technique n'est toutefois pas adéquate pour analyser un mélange ayant des produits volatils, car ceux-ci peuvent s'évaporer lors de la mise en forme de l'échantillon précédant l'analyse.

La chromatographie à perméation de gel a fourni de l'information sur la masse moléculaire du polymère. La valeur obtenue a été de $M_w = 5200$. Cette technique a aussi confirmé la présence d'oligomères de masse moléculaire plus faible que celle du polymère.

La viscosité intrinsèque du polymère épuré de ses solvants a été évaluée à 0,060 dL/g. En utilisant la relation de Mark-Houwink qui fait appel à ce paramètre, la masse moléculaire a pu être calculée. Nous avons ainsi déterminé une valeur de $M_w = 4100$, ce qui se rapproche

de la valeur déterminée par CPG. La viscosité relativement faible du polymère GBP-039, telle qu'observée au moment de l'échantillonnage sur les lieux de l'accident, était en fait causée par la présence de solvants incorporés au polymère. Environ 20% de l'échantillon prélevé était constitué de ce mélange de solvants.

La teneur en eau a été évaluée au moyen de deux techniques, par titrage et par thermogravimétrie. La quantité d'eau moyenne ainsi déterminée est de 2,6% dans le polymère GBP-039. Après séchage de l'échantillon il ne reste que 0,64% d'eau. Ces résultats démontrent que les deux méthodes permettent d'obtenir de résultats concordants et sont conséquents avec les analyses en spectroscopie infrarouge.

Toutes ces analyses ont été menées en supposant la présence de produits organiques énergétiques de faible masse moléculaire, un de ceux-ci étant le 1,3-diazido-2-propanol. Cependant, à la lumière des résultats obtenus, nous ne pouvons pas confirmer la présence directe de ce produit dans le polymère GBP-039. Toutefois, certaines analyses démontrent la présence d'oligomères de faible masse moléculaire que nous ne pouvons identifier avec précision. Nous aimerions cependant souligner que selon toutes probabilités, la méthode de synthèse suivie lors de la préparation du polymère GBP-039 privilégie la formation de composés azidés de faible masse moléculaire. Ces composés étant relativement solubles en milieu aqueux, ils seraient extraits du milieu réactionnel à la fin du protocole expérimental lors des deux lavages aqueux et du troisième lavage avec le mélange eau/acétone (90/10). Ils ne se retrouveraient donc pas en quantité appréciable dans la phase contenant le polymère à la fin des étapes d'extraction et de lavage.

5.0 CONCLUSION

En somme, cette étude chimique et physico-chimique nous a permis d'identifier certaines impuretés dans l'échantillon de polymère GBP-039 analysé. Nous pouvons aussi conclure que la nature chimique même de l'échantillon de PAG-ramifié impliqué dans l'accident survenu à l'usine-pilote du CRDV en octobre 1989 n'était pas la cause directe de cet accident. Si des oligomères plus instables ont été formés durant la synthèse, ils ont probablement été éliminés lors des étapes de lavage et ne sont plus présents dans l'échantillon lors de l'accident. Quant au constituant principal de cet échantillon, les résultats des analyses montrent qu'il s'agit bien d'un polyazoture de glycidyle.

6.0 REMERCIEMENTS

Les auteurs désirent remercier M. J. Angers, M. Y. Boucher, Mmes A. Gagnon, H. Gagnon, N. Gagnon et M. A. Marois pour leur support technique fourni tout au long des analyses chimiques et physico-chimiques.

103061
~~92-0160~~
92-00160

SANS CLASSIFICATION

28

7.0 REFERENCES

1. Ahad, E., "Branched Hydroxy-Terminated Aliphatic Polyethers", US Pat. 4882,395, 21 Nov 1989; Can Pat. Appl. 571,721, filed 4 July 1988; Europ. Pat. No. 89306706.6 filed 3 July 1989 in DE, FR, GB, IT, NL, SE.
2. Ahad, E., "Branched GAP" (U), Proceedings of the 15th Annual Meeting of TTCP WTP-4 held at DREV, 22-26 January 1990, CONFIDENTIAL
3. Ahad, E., "Synthesis and Characterization of Branched Glycidyl Azide Polymer", DREV R-4634/91, May 1991, UNCLASSIFIED
4. Frankel, M.B. and Flanagan, J.E., "Energetic Hydroxy-Terminated Azido Polymer", US Pat. 4,268,450, 19 May 1981.
5. Labrecque, B. and Roy, A., "Pilot Plant Study of an Energetic Azide Polymer Synthesis" (U), Proceedings of the 15th Annual Meeting of TTCP-WTP-4 held at DREV, 22-26 January 1990, CONFIDENTIAL
6. Vander Werf, C.A., Heisler, R.Y. and McEwen, W.E., "The Reaction of Sodium Azide with Some Representative Epoxides", J. Am. Chem. Soc., Vol. 76, pp. 1231-1235, 1954.
7. Kalinowski, S.B., Berger, S. and Braun, S., "Carbon-13 NMR Spectroscopy", John Wiley and Sons, pp. 169 and 192, 1984.
8. Pouchert, C.J., "The Aldrich Library of NMR Spectra", ed Aldrich Chemical Co., 1983.
9. Lussier, L.-S., Lavigne, J. and Ahad, E., "Determination of Hydroxyl Equivalent Weight of Branched GAP by FTIR Spectroscopy" (U), Proceedings of the 15th Annual Meeting of TTCP WTP-4 held at DREV, 22-26 January 1990, CONFIDENTIAL
10. Malotky, L. and Heller, H., "Vacuum Stability Test" J. Hazardous Mat., Vol. 2, pp. 189-195, 1977.
11. Simmons Jr., H.T., "The Vacuum Thermal Stability Test for Explosives", NOLTR 70-142, Naval Surface Weapon Center, White Oak, MD, 28 October 1970.
12. MIL-STD-650, Method 503.1, "100°C and 120°C Vacuum Stability Test", 3 August 1962.
13. Earnest, C.M., "Modern Thermogravimetry" Analytical Chemistry, 56, 1471A, 1984.

92-00160

#103061