



Étude de la nitration du triphénylamine

*Application à la stabilité chimique des compositions
énergétiques*

*L.-S. Lussier
S. Désilets
E. Bergeron
H. Gagnon
N. Gagnon
RDDC Valcartier*

Defence R&D Canada – Valcartier

Rapport Technique

DRDC Valcartier TR 2004-333

Octobre 2005

Canada

Étude de la nitration du triphénylamine

Application à la stabilité chimique des compositions énergétiques

L.-S. Lussier, S. Désilets, E. Bergeron, H. Gagnon et N. Gagnon
RDDC Valcartier

R&D pour la défense Canada- Valcartier

Rapport technique

DRDC Valcartier TR 2004-333

2005-10-03

Auteur

Louis-Simon Lussier

Approuvé par

Jocelyn Tremblay
Cs Matériaux énergétiques

Publication approuvée par

G. Bérubé
Scientifique en chef

© Her Majesty the Queen as represented by the Minister of National Defence, 2005

© Sa majesté la reine, représentée par le ministre de la Défense nationale, 2005

Abstract

The products currently used as stabilizers in Canadian Forces munitions produce derivatives that are carcinogenic. Triphenylamine (TPA) is a possible candidate that could be used as a replacement stabilizer for new less toxic energetic materials in the future environmentally friendly munitions. This report discusses the work that has been undertaken in order to acquire the needed tools to push forward the studies on TPA, as a replacement stabilizer. The derivatives that are the most likely to be produced during the ageing of energetic materials stabilized with TPA were identified by using a simple, safe and inexpensive experimental method. Afterward, these derivatives were synthesized and characterized in terms of their appearance and melting point. Finally, data banks containing the UV, IR and NMR spectra were constructed.

Résumé

Les produits couramment utilisés pour stabiliser les munitions utilisées par les Forces canadiennes produisent des dérivés qui sont carcinogènes. Le triphénylamine (TPA) est vu comme un candidat possible de remplacement pour les nouveaux matériaux énergétiques moins toxiques qui pourraient, dans un avenir rapproché, être utilisés dans des munitions dites vertes. Dans ce rapport on discute des travaux effectués pour se doter des outils nécessaires afin d'approfondir les études sur le TPA comme stabilisant de rechange. Les dérivés les plus susceptibles d'être formés durant le vieillissement des compositions énergétiques stabilisées avec le TPA ont été identifiés par une méthode expérimentale, simple, sécuritaire et peu coûteuse. Par la suite, ces dérivés ont été synthétisés et caractérisés au point de vue de leur apparence et de leur point de fusion. Finalement, des banques de données contenant les spectres UV, IR et RMN du TPA et ses dérivés les plus pertinents ont été construites.

Intentionnellement en blanc.

Executive summary

Energetic formulations containing nitric esters, such as gunpowder and some rocket motors, degrade slowly with time and if nothing is done to stop this thermal degradation an auto-ignition can occur causing serious damage. Such accidents can happen even today, as illustrated by the recent destruction of a munitions depot in Finland in 1999. To restrain this slow thermal degradation of nitric esters, stabilizers are added to the formulation.

During the ageing process, stabilizers react with the decomposition products responsible for temperature increase. By doing so, they prevent a temperature increase to the auto-ignition threshold. However, during this process derivatives of the stabilizers are produced and some of these derivatives are, or at least are strongly suspected to be, carcinogenic.

Consequently, there may be a large quantity of gunpowder or missiles containing carcinogenic compounds in the CF inventory. Risks of contact with these toxic compounds are possible. Indeed, during the processing of those formulations, workers may have contact with these carcinogens. Technicians and defence scientists make contact regularly with such products while performing gunpowder and rocket motor analysis. Last but not the least, the user of munitions may come into contact with these carcinogenic compounds during the firings. In fact, it is well known that during firings a small percentage of the propellants is liberated as dust which can contaminate the users. This is even worse inside a closed area such as a shooting range.

Thus, it is important to initiate research on stabilizers in order to replace those currently in use. Triphenylamine (TPA) appears to be a molecule having properties to stabilize ecologically friendly formulations. This report discusses the studies that have been undertaken to acquire the needed tools to study in more detail energetic compositions stabilized with TPA.

The observations and data banks obtained during this work will enable scientists to identify the products formed during ageing and help to develop the analytical techniques for their separation. This will also allow the determination of the stabilizing effectiveness of TPA and its derivatives and compare them to current stabilizers.

In the near future we hope to be able to provide the Canadian Forces with munitions less toxic to the users that will provide the same performance.

Lussier, L-S., Désilets, S., Bergeron, E., Gagnon, H., Gagnon, N.. 2005. Étude de la nitration du triphénylamine. DRDC Valcartier TR 2004-333.

Sommaire

Les compositions énergétiques contenant des esters nitriques, comme la plupart des poudres à canon et certains moteurs-fusées, se dégradent lentement avec le temps. Lorsque rien n'est fait pour limiter cette dégradation thermique, ces compositions peuvent s'auto-allumer et causer de graves dégâts. De tels incidents se produisent même de nos jours, notamment la destruction d'un dépôt de munitions en Finlande en 1999. Pour freiner cette lente dégradation thermique des esters nitriques, des stabilisants sont ajoutés aux formulations.

Ces stabilisants captent, durant le processus de vieillissement, les produits de décomposition qui sont responsables de l'augmentation de la température. En captant ces produits, les stabilisants empêchent la température d'augmenter jusqu'au seuil de l'auto-allumage. Cependant, lors de ce processus, des dérivés du stabilisant sont formés et certains de ces dérivés sont fortement suspectés d'être des produits carcinogènes.

Par conséquent, la quantité de poudres à canon ou de missiles contenant des dérivés carcinogènes est assez importante parmi l'inventaire des Forces canadiennes. Qui plus est, les risques de contact avec ces produits dangereux sont possibles. En effet, lors de la fabrication de ces compositions énergétiques, les travailleurs peuvent entrer en contact avec ces produits carcinogènes. Les techniciens et les scientifiques de la défense entrent en contact régulièrement avec ces produits lors des analyses qu'ils effectuent sur les poudres à canon et les moteurs-fusées des FC. Finalement, les utilisateurs de ces compositions énergétiques peuvent entrer en contact avec ces produits carcinogènes lors des tirs. En effet, il est bien connu que lors des tirs un faible pourcentage de propergol est libéré sous forme de poussières qui peuvent contaminer les utilisateurs. Ce phénomène est particulièrement plus aigu lorsque les tirs sont effectués en enceinte fermée comme dans les galeries de tirs.

Il est donc important d'entreprendre des travaux de recherches sur un stabilisant de remplacement à ceux utilisés jusqu'à ce jour. Le triphénylamine (TPA) semble être une molécule ayant les propriétés désirées pour stabiliser des compositions plus "vertes". Ce rapport résume les études effectuées pour se doter des outils nécessaires, pour nous permettre d'approfondir l'étude de compositions énergétiques stabilisées avec le TPA. Les observations et les banques de données construites lors de ces travaux nous permettront d'identifier les produits de réaction formés lors du vieillissement et de développer les méthodes analytiques requises pour leur séparation. Ces outils nous permettront aussi de déterminer l'efficacité du TPA et de ses dérivés en matière de pouvoir stabilisant afin de les comparer aux stabilisants actuels.

Nous espérons ainsi, dans un avenir rapproché, être en mesure de fournir des munitions moins toxiques mais toutes aussi performantes à nos forces armées.

Lussier, L-S., Désilets, S., Bergeron, E., Gagnon, H., Gagnon, N. 2005. Étude de la nitration du triphénylamine. DRDC Valcartier TR 2004-333.

Table des matières

Abstract.....	i
Résumé	i
Executive summary	iii
Sommaire.....	iv
Table des matières	v
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux	viii
Remerciements	ix
1. Introduction	1
2. Le vieillissement chimique des esters nitriques.....	2
2.1 La chimie des stabilisants	2
2.2 Propriétés carcinogènes des dérivés N- nitroso	7
3. Nitration du tryphénylamine.....	8
3.1 Identification des pics par spectrométrie de masse	9
3.2 Identification des pics par RMN.....	17
4. Synthèse des dérivés du TPA	24
5. Conclusion.....	27
6. Références	28
Annexe A.....	31
Annexe B.....	41
Annexe C.....	47

Liste symboles/abrég./acronymes/sigles.....	57
Liste de distribution.....	59

Liste des figures

Figure 1. Structure chimique du TPA et des stabilisants les plus couramment utilisés.....	4
Figure 2. Dérivés produits par les stabilisants de la famille des amines	5
Figure 3. Dérivés produits par les stabilisants de la famille des urées	6
Figure 4. Chromatogramme obtenu après l'ajout de 140 ml de NO ₂	9
Figure 5. Schéma de l'interface APCI du spectromètre de masse Finnigan-SSQ 7000	9
Figure 6. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 1 sur la figure 4	11
Figure 7. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 2 sur la figure 4	11
Figure 8. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 3 sur la figure 4	12
Figure 9. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 4 sur la figure 4	12
Figure 10. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 5 sur la figure 4	13
Figure 11. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 1 sur la figure 4	13
Figure 12. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 2 sur la figure 4	14
Figure 13. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 3 sur la figure 4	14
Figure 14. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 4 sur la figure 4	15
Figure 15. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 5 sur la figure 4	15
Figure 16. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 2 sur la figure 4	19
Figure 17. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 1 sur la figure 4	20
Figure 18. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 5 sur la figure 4	21
Figure 19. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 4 sur la figure 4.....	22
Figure 20. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 3 sur la figure 4	23

Liste des tableaux

Tableau 1. Données sur les stabilisants	3
Tableau 2. Dérivés mononitro du TPA.....	25
Tableau 3. Dérivés dinitro du TPA.....	25
Tableau 4. Dérivés trinitro du TPA	26

Remerciements

Nous aimerions remercier Mme Kareen Kate Montambault, du collège militaire de Kingston pour son aide lors de son stage comme étudiante d'été.

Intentionnellement en blanc.

1. Introduction

Il est bien connu que les compositions énergétiques contenant des esters nitrés, tels que la nitrocellulose (NC) et la nitroglycérine (NG), subissent une lente dégradation thermique avec le temps. Cette dégradation thermique produit des oxydes d'azote qui, s'ils ne sont pas éliminés, peuvent conduire à un auto-allumage de la composition énergétique. C'est pour cette raison que ces compositions énergétiques contiennent des stabilisants comme le diphénylamine (DPA) ou l'éthyle centralite (EC). Ces derniers éliminent les oxydes d'azote en les captant, les rendant ainsi inoffensifs.

Les stabilisants les plus couramment utilisés de nos jours sont le diphénylamine (DPA), l'éthyle centralite (EC), l'akardite (AK) et le para-nitro-N-méthyle aniline (p-NMA). Ces stabilisants produisent, lors du processus de stabilisation, des dérivés nitrosés. Or, ces dérivés sont de plus en plus reconnus comme des produits cancérogènes.

Les Forces canadiennes (FC) utilisent une grande quantité de poudres à canon ou de moteurs-fusées stabilisés avec les produits énumérés ci-dessus. Avec le temps, ces compositions s'enrichissent de produits cancérogènes et deviennent un risque pour la santé de ceux qui auront à les manipuler. Il est donc souhaitable d'entreprendre des recherches afin de remplacer les stabilisants actuellement utilisés par de nouvelles molécules moins toxiques.

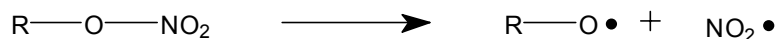
Il existe depuis plusieurs décennies des travaux qui ont été rapportés (1-2) sur l'usage du triphénylamine (TPA) comme stabilisant de poudres à canon de simple et double base. Ce stabilisant est un substitut intéressant aux stabilisants conventionnels. En effet, le TPA n'ayant pas d'hydrogène attaché à l'atome d'azote ne formerait pas de dérivés nitrosés cancérogènes. Il serait donc intéressant d'entreprendre des travaux de recherche sur l'utilisation du TPA comme stabilisant de remplacement pour les compositions énergétiques présentement utilisées ou qui le seront dans le futur par les FC. Toutefois, avant de s'avancer plus à fond dans ces recherches, il est impératif de connaître un peu plus la chimie du TPA et surtout l'identification des dérivés du TPA qui sont susceptibles de se former durant le processus de vieillissement.

Ce document décrit les travaux effectués pour identifier et caractériser le TPA et ses dérivés qui sont les plus susceptibles de se former lors du processus de vieillissement.

Le présent travail a été effectué à RDDC Valcartier entre octobre 2002 et mai 2004 dans le cadre du projet WBE 12se.

2. Le vieillissement chimique des esters nitriques

Les esters nitriques, tels que la NC et la NG, sont sensibles au stress thermique. En effet, le lien CO-NO₂ se rompt selon un processus connu sous le nom d'homolyse thermique (3) :



Ceci est dû à la faible énergie de liaison du lien CO-NO₂ qui est d'approximativement de 160 KJ/mole (4) en comparaison de 414 KJ/mole pour un lien C-H.

Cette homolyse thermique du lien CO-NO₂ produit deux radicaux, le radical NO₂ et le radical alkoxy. Les radicaux sont des espèces hautement réactives et, par conséquent, cette phase initiale sera suivie d'une série des réactions secondaires exothermiques (3). Il en résultera une production de chaleur, donc une augmentation de la température du propergol, ces derniers étant des matériaux plastiques, ils ne sont pas de bons conducteurs de chaleur. Cet accroissement de la température accélérera le processus d'homolyse des esters nitriques avec pour conséquence une augmentation des radicaux libres et subséquemment de réactions secondaires, ce qui aura pour effet d'accroître davantage la température. Si rien n'est fait pour arrêter ce processus autocatalytique, la température du propergol pourrait atteindre sa température d'auto-allumage, causant ainsi des accidents sérieux comme on a pu le constater plusieurs fois depuis l'apparition des poudres à canon vers la fin du XIX^e siècle. Pour enrayer le processus autocatalytique, des stabilisants sont ajoutés aux formulations contenant des esters nitriques. Ces stabilisants sont des molécules possédant des sites riches en électrons qui vont réagir avec les radicaux libres et ainsi terminer les réactions de propagation des radicaux.

2.1 La chimie des stabilisants

Les stabilisants les plus couramment utilisés sont le DPA, le 2-NO₂-DPA, le EC, le p-NMA et le AK II. Leur nom chimique et commun, leur formule chimique brute, leur poids moléculaire et le numéro du registre CAS (Chemical Abstracts Service) sont donnés au tableau I. La structure chimique de chacun de ces stabilisants est illustrée à la figure I.

Le rôle de ces stabilisants est de réagir principalement avec l'oxyde d'azote (NO₂). Lors de ces réactions des dérivés du stabilisant sont formés. Les différents dérivés produits lors des réactions entre le stabilisant et les oxydes d'azote ont été des sujets de recherche très actifs ces dernières années (5-11).

Selon ces études pour les stabilisants de la famille des amines, comme le DPA, le 2-NO₂-DPA et le p-NMA, deux types de réactions sont observés(5,7,9). Tel qu'illustré à la figure 2, le premier type est une réaction de nitration sur le cycle aromatique pour former des dérivés nitro, tels que le 2-nitro-diphénylamine (2-NO₂-DPA). Le deuxième type de réaction, également illustré à la figure 2, est la substitution de

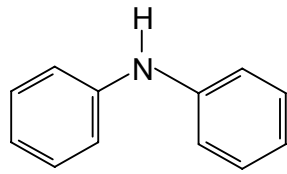
l'hydrogène attaché à l'atome d'azote par un groupement nitroso pour former des dérivés nitroso comme le N-nitroso-diphénylamine (N-NO-DPA).

Concernant les stabilisants de la famille des urées, tels que le EC et le AK II, la situation est un peu différente comme illustré à la figure 3. La nitration du noyau aromatique a été observée pour le EC d'une manière similaire à celle obtenue pour les stabilisants de la famille des amines. Cette nitration produit des dérivés nitro de l'éthyle centralite, tels que le 4-NO₂-EC. Toutefois, il semble que la nitration sur les noyaux aromatiques du AK II n'a pas été constatée lors du vieillissement de poudres à canon utilisant ce stabilisant (8). Par contre, des dérivés nitro du AK II ont été observés dans une autre étude(12). Bien qu'une étude plus poussée sur la chimie de l'akardite II soit nécessaire, nous croyons à ce stade que les dérivés nitro de l'akardite II sont possibles, comme nous l'avons constaté lors d'une étude que nous avons effectuée sur la nitration de l'akardite II (13).

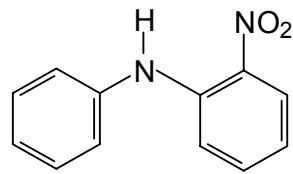
À la différence des stabilisants de la famille des amines, ceux de la famille des urées donnent lieu à une scission du lien urée, tel qu'illustré à la figure 3, selon un processus impliquant un ion nitrosoammonium comme intermédiaire (6,8,10,11). Une fois le lien urée scindé, il y a formation de dérivés monoaromatiques qui évolueront comme les stabilisants de la famille des amines, tel que décrit ci-dessus. Il y aura donc, entre autres, formation de N-NO-DPA dans le cas du AK II et du NENNA dans le cas du EC.

Tableau 1. Données sur les stabilisants

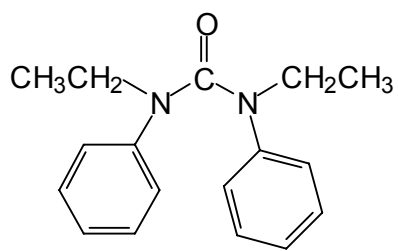
SYMBOLE	NOM CHIMIQUE	NOM COMMUN	FORMULE BRUTE	MASSE MOLÉCULAIRE	CAS
DPA	Diphénylamine	---	C ₁₂ H ₁₁ N	169.20	122-39-4
2-Nitro-DPA	2-Nitro diphénylamine	----	C ₁₂ H ₁₀ NO ₂	214.22	119-75-5
EC	1,3-Diéthyl-1,3-diphénylurée	Ethyl Centralite	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	268.36	85-98-3
p-NMA	N-éthyl 4-Nitro aniline	Para- Nitro methyl aniline	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	152.15	100-15-2
AK II	3-méthyl-1,1-diphénylurée	Akardite II	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	226.28	13114-72-2
TPA	Triphénylamine	---	C ₁₈ H ₁₅ N	245.33	603-34-9



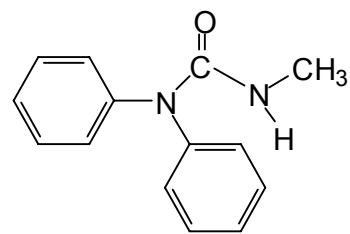
DPA



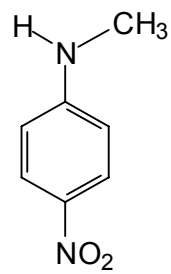
2-NO₂-DPA



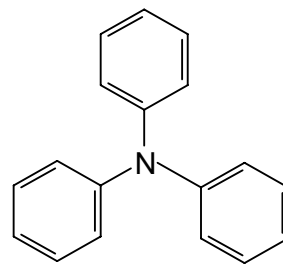
EC



AK II



p - NMA



TPA

Figure 1. Structure chimique du TPA et des stabilisants les plus couramment utilisés

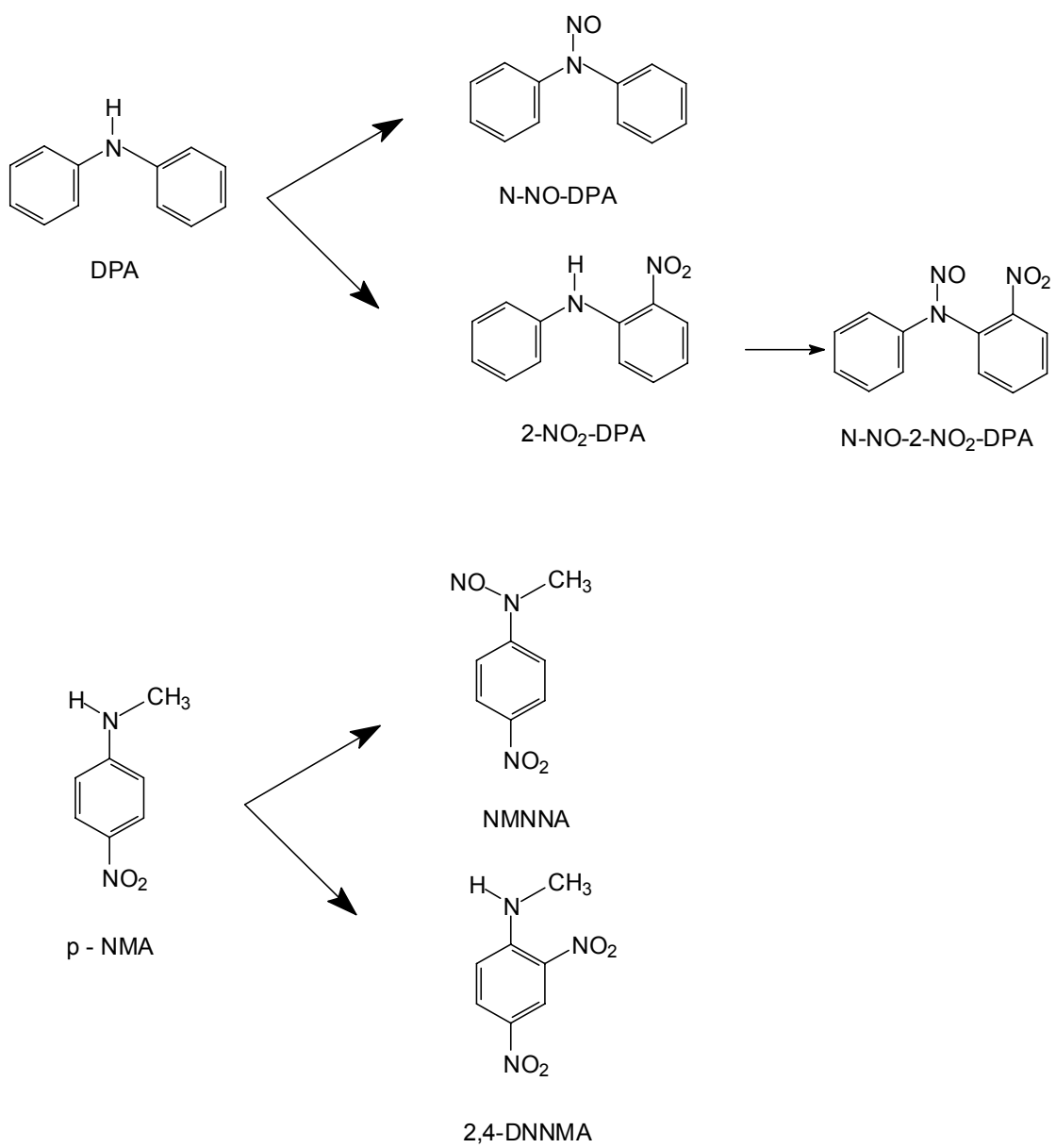


Figure 2. Dérivés produits par les stabilisants de la famille des amines

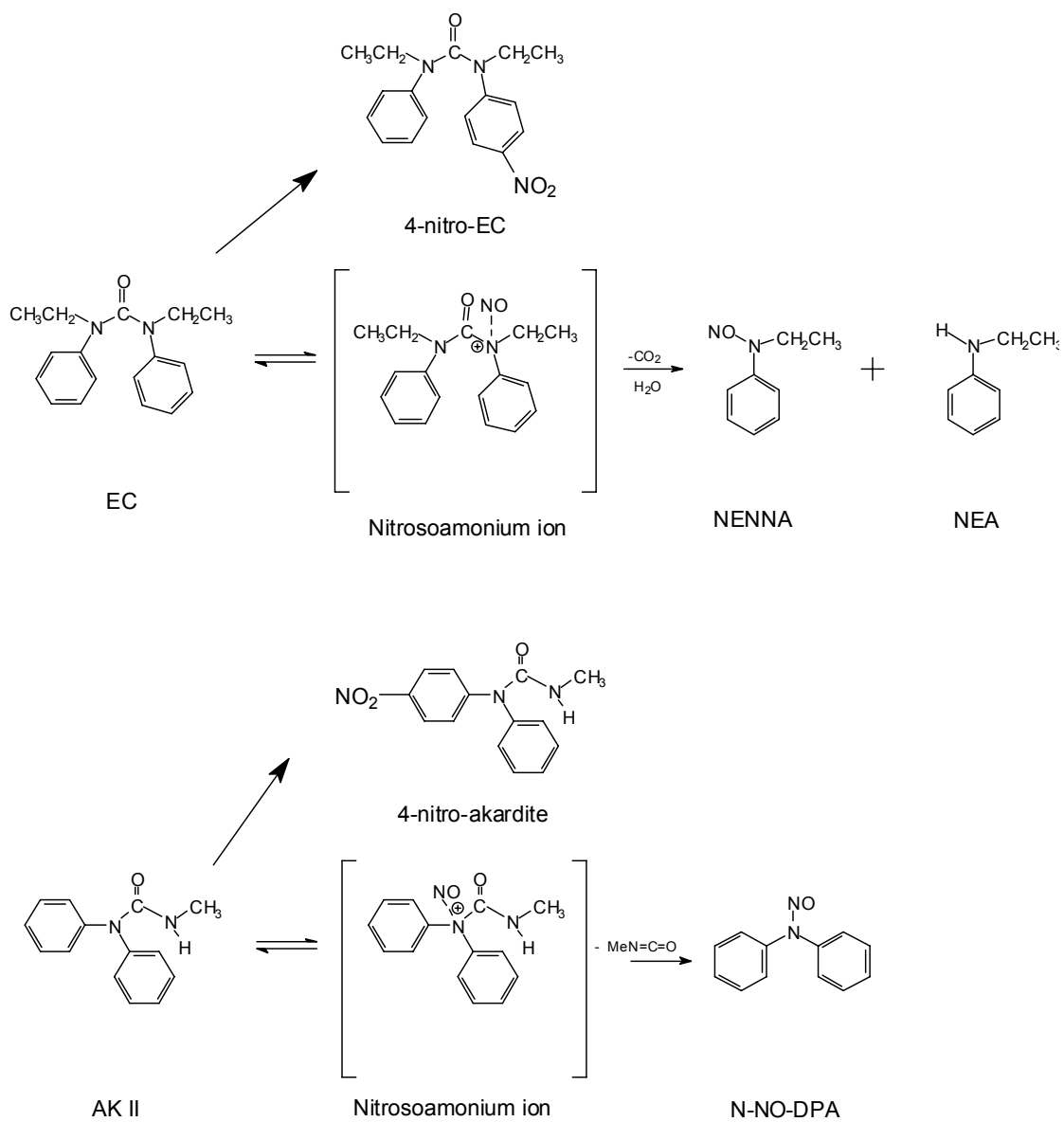


Figure 3. Dérivés produits par les stabilisants de la famille des urées

2.2 Propriétés carcinogènes des dérivés N-nitroso

Le problème avec les stabilisants couramment utilisés est la formation de dérivés contenant un lien chimique N-NO (N-nitroso). En effet, tel qu'illustré aux figures 2 et 3, ces dérivés N-nitroso peuvent se former à partir des stabilisants de la famille des amines autant que pour ceux de la famille des urées et, qui plus est, un dérivé N-nitroso de l'akardite II est possible selon une de nos études (13). Tous ces dérivés N-nitroso sont suspectés être carcinogènes selon des études (voir les références citées dans la référence 2). Selon ces études, les risques sont plus élevés selon l'ordre suivant : dialkyl-N-NO > (alkyl) (aryl)N-NO > diaryl-N-NO. Par conséquent, des dérivées comme le N-NO-NMA (dérivé du p-NMA) ou le NENNA (dérivé du EC) sont plus dangereux que le N-NO-DPA. Aucune étude n'a encore été réalisée pour démontrer les propriétés carcinogènes du N-NO-DPA, mais il est généralement bien connu que tous les dérivés N-NO sont fortement suspectés d'être carcinogènes (2) et que ces produits doivent être manipulés avec précaution.

La quantité de poudres à canon ou de missiles contenant des dérivés N-nitroso est assez importante parmi l'inventaire des Forces canadiennes et les risques de contact avec ces produits dangereux sont inévitables. En effet, lors de la fabrication de ces compositions énergétiques, les travailleurs peuvent entrer en contact avec ces dérivés carcinogènes. De plus, les techniciens et les scientifiques de la défense entrent en contact régulièrement avec ces produits lors des analyses qu'ils effectuent sur les poudres à canon et les moteurs-fusées des FC. Finalement, les utilisateurs de ces compositions énergétiques peuvent entrer en contact avec ces produits carcinogènes lors de tirs. En effet, il est bien connu qu'un faible pourcentage de propergol est libéré sous forme de poussières qui peuvent contaminer les utilisateurs lors des tirs. Ce phénomène est particulièrement aigu lorsque les tirs sont effectués dans une enceinte fermée comme dans les galeries de tirs. Il est donc important d'entreprendre des travaux de recherches sur un stabilisant de remplacement à ceux utilisés jusqu'à ce jour.

Comme mentionné ci-dessus le triphénylamine n'a pas d'hydrogène attaché à l'atome d'azote, ce qui en fait un candidat idéal comme stabilisant de recharge. Qui plus est, une recherche dans la banque de données du Chemical Abstract couvrant la période de 1967 à nos jours n'a fourni aucune référence nous permettant de croire que le TPA et ses dérivés possèdent des propriétés carcinogènes. Évidemment, des études plus poussées et plus ciblées seront nécessaires dans l'avenir pour confirmer ceci dans l'éventualité où le TPA s'avérerait un candidat idéal de remplacement. Mais pour ce faire, il faut, dans un premier temps, vérifier son efficacité au point de vue de la stabilisation chimique, déterminer les dérivés formés durant le vieillissement et effectuer la synthèse de ces dérivés afin d'en avoir une quantité suffisante pour approfondir les études. Une manière de déterminer ces dérivés serait de fabriquer une composition stabilisée au TPA. Celle-ci pourrait par la suite subir un vieillissement accéléré, puis être analysée afin d'identifier les dérivés du TPA formés. Toutefois, cette manière de procéder est non seulement coûteuse mais elle peut s'avérer en outre dangereuse si le TPA n'est pas un stabilisant efficace. Une manière plus sécuritaire et moins coûteuse de trouver des réponses à nos interrogations serait d'effectuer des nitrations du TPA et d'identifier les dérivés formés durant ces expériences de nitration.

3. Nitration du triphénylamine

Le vieillissement chimique des matériaux énergétiques contenant des esters nitriques est un processus hétérogène ayant lieu à des températures normales de conservation dans les magasins des FC, soit environ 25 °C. Ce système hétérogène consiste en un réactif, le stabilisant ou l'ester nitrique en phase solide, tandis que l'autre réactif, l'oxyde d'azote, est en phase gazeuse. De manière à simuler le plus adéquatement possible ce processus, afin de déterminer les dérivés du TPA les plus susceptibles d'être formés, nous avons utilisé un mélange de TPA et de cellulose en contact solide-solide auquel nous avons ajouté de l'oxyde d'azote (NO₂). Nous espérons ainsi simuler le plus adéquatement possible un processus réel de vieillissement chimique et obtenir ainsi les dérivés du TPA qui sont les plus susceptibles d'être formés, et ce sans avoir à entreprendre la très coûteuse mise en œuvre d'un moteur-fusée ou d'une poudre à canon.

Le dispositif expérimental consistait à dissoudre 500 mg de TPA, 20 ml d'acétone, de pureté HPLC, et 5 g de cellulose (20 µm Aldrich) dans un ballon de 500 ml fermé avec un septum en caoutchouc. Le tout est mélangé pendant 10 minutes et, par la suite, l'acétone est évaporée à pression réduite à la température ambiante. Par la suite, environ 10 ml de vapeurs brunes de NO₂ (Matheson) sont ajoutées à travers le septum de caoutchouc et le ballon est secoué pendant 15 minutes. Un échantillon est prélevé, dissous dans le chlorure de méthylène (CH₂Cl₂) et analysé par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Encore 10 ml de NO₂ sont ajoutés au ballon et ce processus est répété jusqu'à l'ajout d'environ 140 ml de NO₂.

Les chromatogrammes des différents échantillons recueillis montrent dans un premier temps l'apparition d'un premier pic ayant un temps de rétention d'environ 11,3 minutes. Avec les ajouts subséquents de NO₂, deux nouveaux pics apparaissent vers 5,3 et 7,6 minutes. Finalement, vers la fin des ajouts de NO₂, deux pics apparaissent vers 4,3 et 5,0 minutes. La figure 4 illustre le chromatogramme obtenu après l'ajout de 140 ml de NO₂. Les conditions expérimentales utilisées pour l'obtention de ce chromatogramme sont aussi indiquées à la figure 4. Nous avons attribué un numéro à chacun de ces pics correspondant à des dérivés du TPA. Fait à noter, sur ce chromatogramme, 4 pics sont dus au solvant (CH₂Cl₂) utilisé pour dissoudre les échantillons. Ces pics sont notés par la lettre 's' à la figure 4. Le pic dû au TPA est le dernier à atteindre le détecteur après 18 minutes.

Dans le but d'identifier par spectrométrie de masse (MS) et spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) les 5 produits donnant lieu aux pics du chromatogramme de la figure 4, il a fallu les isoler en quantité suffisante. Ceci a été fait en utilisant une colonne semi-préparative et des conditions expérimentales voisines de celles données à la figure 4, il a donc été possible d'isoler une quantité suffisante de chacun des pics afin de procéder à leur identification.

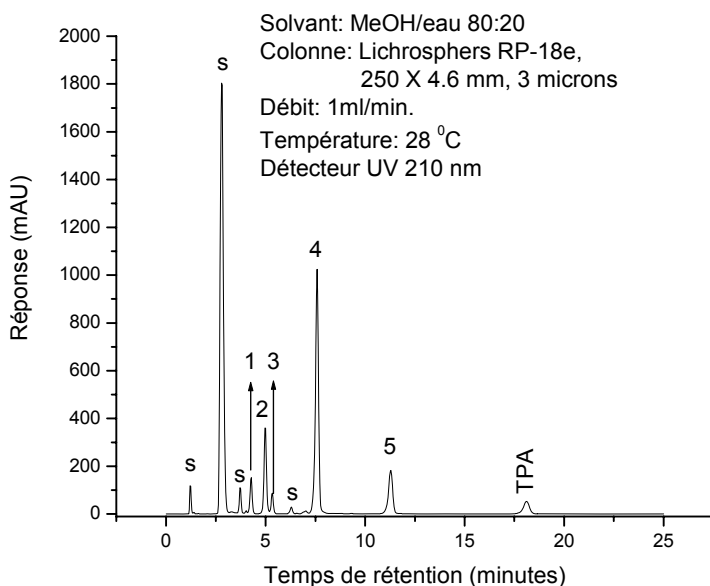


Figure 4. Chromatogramme obtenu après l'ajout de 140 ml de NO₂

2.3 Identification des pics par spectrométrie de masse

Les spectres de masse des différentes fractions recueillies ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de masse Finnigan-SSQ7000 utilisant un quadropôle comme analyseur de masse. La technique APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) a été utilisée pour introduire les échantillons dans le spectromètre. Le schéma de l'interface est illustré à la figure 5.

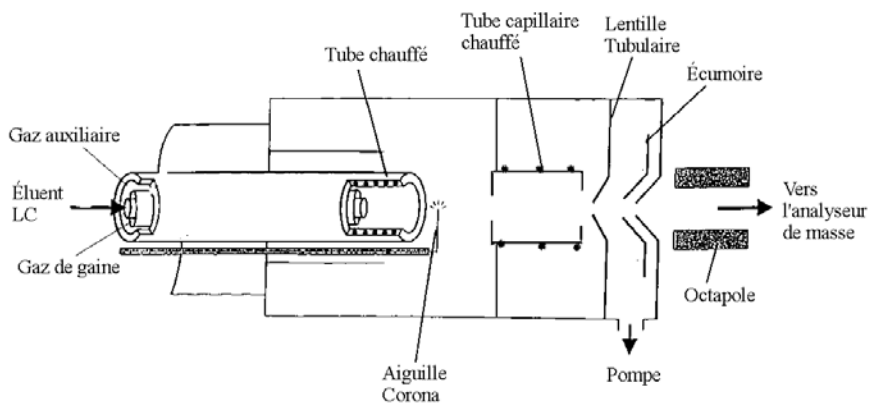


Figure 5. Schéma de l'interface APCI du spectromètre de masse Finnigan-SSQ7000

Afin d'optimiser et d'étalonner l'instrument on installe l'interface ESI (electrospray ionization), puisque les différents paramètres sont plus facilement trouvés en utilisant cette interface. En utilisant comme standard d'étalonnage le L-méthionyl-arginyl-phenylalanyl-aniline acetate ·H₂O, il est possible d'optimiser le potentiel appliqué au détecteur (multiplicateur d'électrons), les voltages DC et RF du quadripôle et le voltage de l'octopôle. L'étalonnage a été fait en mode positif en optimisant les pics du spectre de masse du produit. Une fois les réglages et l'étalonnage de base effectués, l'interface APCI est installée et les voltages du tube capillaire, des lentilles tubulaires et de l'écumoire sont optimisés en utilisant le TPA. Compte tenu de la difficulté de dissoudre les pics 1 et 2, la méthode suivante a été utilisée avant d'introduire les produits dans l'interface APCI : quelques milligrammes du produit à analyser sont dissous dans 1 ml de CH₂Cl₂ et 10 µl de cette solution est dissoute dans 990 µl d'un mélange méthanol/eau à 80 :20. C'est cette solution qui a par la suite été introduite dans l'interface APCI à l'aide d'une seringue à pompe en utilisant un débit de 10 µl/min.

Finalement les conditions suivantes ont été utilisées pour générer les spectres de masse des figures 6 à 10 :

- Température du tube capillaire : 175 °C pour les pics 2, 3, 4, 5 et 150 °C pour le pic 1
- Courant de l'aiguille corona : 4 µA
- Gaz de gaine : Azote 20 psi . Aucun gaz auxiliaire.
- Température du tube chauffé : 400 °C pour les pics 3, 4, 5, 250 °C pour le pic 2 et 500 °C pour le pic 1

La méthode d'ionisation APCI est reconnue comme une méthode douce qui produit généralement des spectres de masse avec peu de fragmentation, donc des spectres de masse dont le pic ayant la plus grande abondance est souvent le pic correspondant à l'ion moléculaire. C'est ce que l'on observe sur le spectre de masse du pic 1 à la figure 6. Le pic ayant la plus grande abondance se situe à 381 uma. Or, la masse moléculaire des dérivés trinitro du TPA est de 380 uma et, par conséquent, ce pic est attribué à un trinitro TPA protoné soit l'ion [M-H]⁺. La figure 7 donne le spectre de masse du pic 2 et on observe, comme pour le spectre précédant, un pic prédominant à 380 uma et par conséquent, ce pic est aussi attribué à un dérivé trinitro du TPA. Les pics 3 et 4 donnent des spectres de masse dont le pic ayant la plus grande abondance se situe à 336 uma tel qu'observé aux figures 8 et 9. La masse moléculaire des dérivés dinitro du TPA est de 335 uma. Donc, ce pic est attribué à l'ion moléculaire protoné [M-H]⁺ du dinitro-TPA. Finalement, pour le spectre de masse du pic 5 illustré à la figure 10, le pic prédominant se situe à 291 uma, ce qui correspond à l'ion moléculaire protoné [M-H]⁺ d'un mono-nitro-TPA. Ces spectres de masse indiquent que les dérivés qui se sont formés lors de la réaction du TPA avec le NO₂ sont dans un premier temps un mono-nitro TPA suivi par la formation de deux dinitro TPA et finalement par la formation de deux dérivés trinitro TPA.

Pic#1CID #44-88 RT: 0.51-1.03 AV: 45 NL: 1.48E7
T: + cAPCI Q1MS [100.00-600.00]

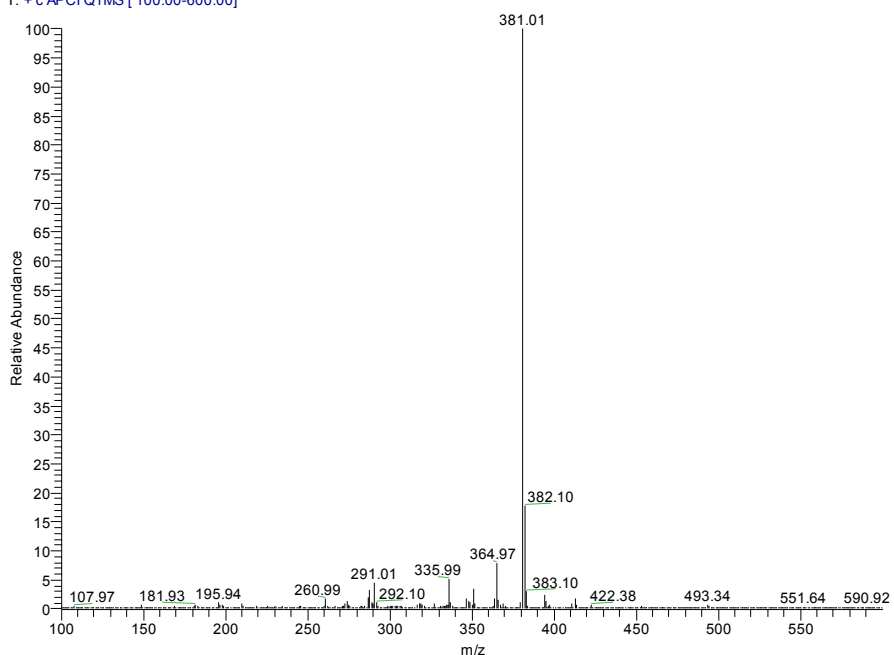


Figure 6. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 1 sur la figure 4

Pic#2CID #45-75 RT: 0.52-0.88 AV: 31 NL: 2.10E6
T: + cAPCI Q1MS [100.00-600.00]

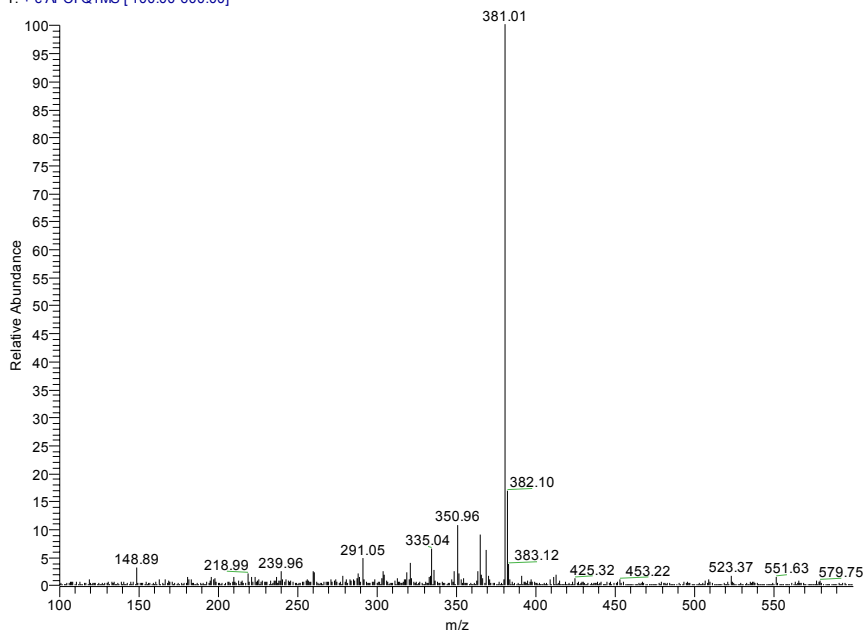


Figure 7. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 2 sur la figure 4

Pic#3CID_031010100405 #43-79 RT: 0.52-0.95 AV: 37 NL: 1.52E5
T: + c APCI Q1MS [100.00-600.00]

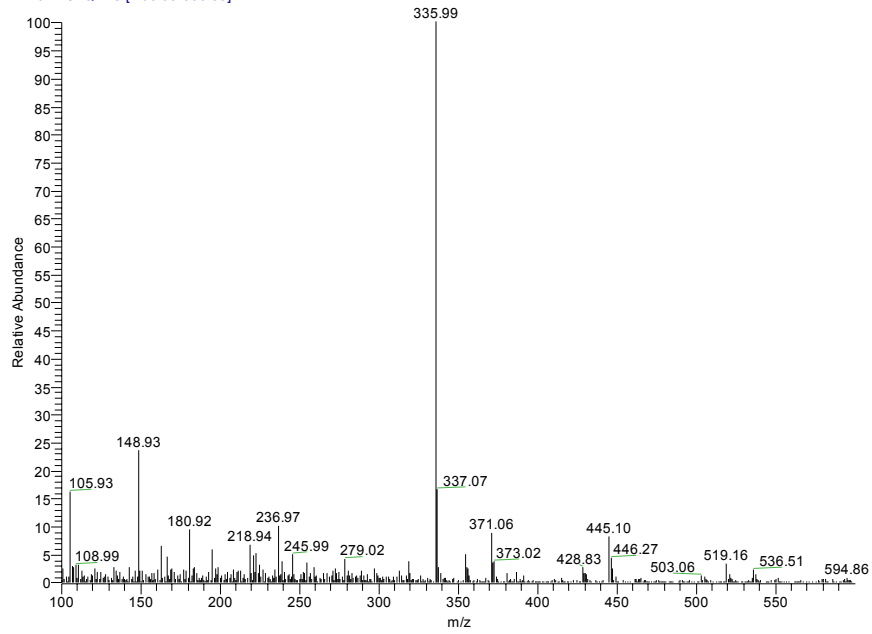


Figure 8. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 3 sur la figure 4

Pic#4CID #39-78 RT: 0.45-0.91 AV: 40 NL: 2.05E5
T: + c APCI Q1MS [100.00-600.00]

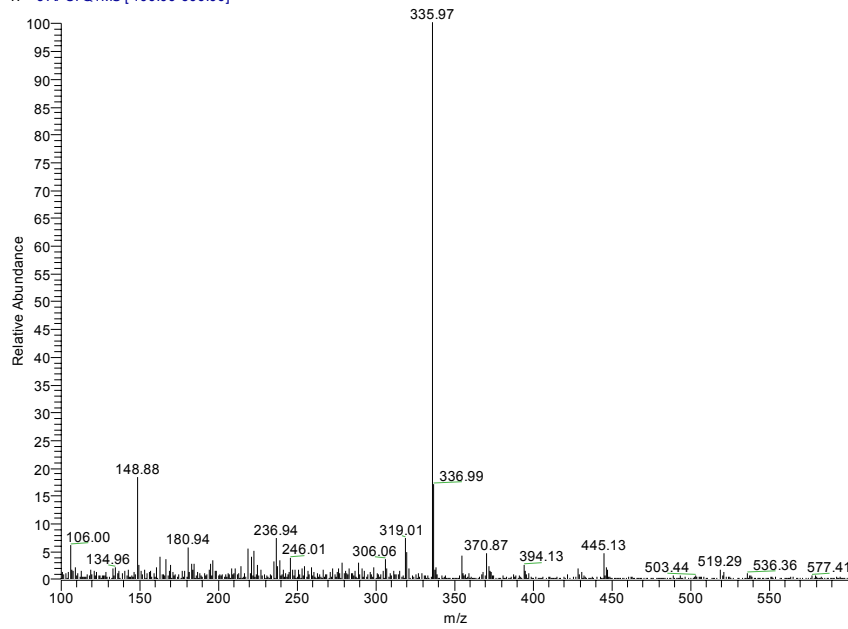


Figure 9. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 4 sur la figure 4

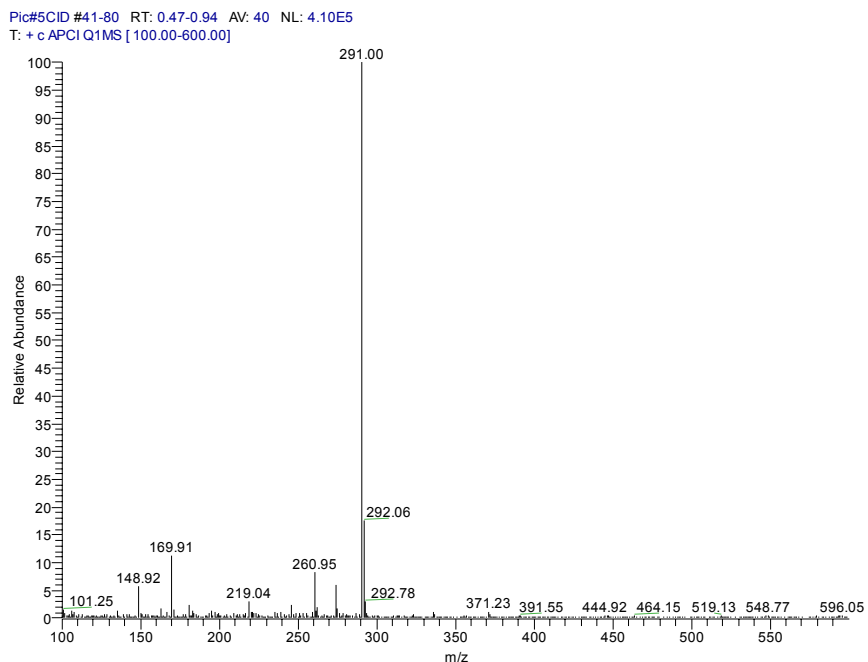


Figure 10. Spectre de masse du produit donnant lieu au pic 5 sur la figure 4

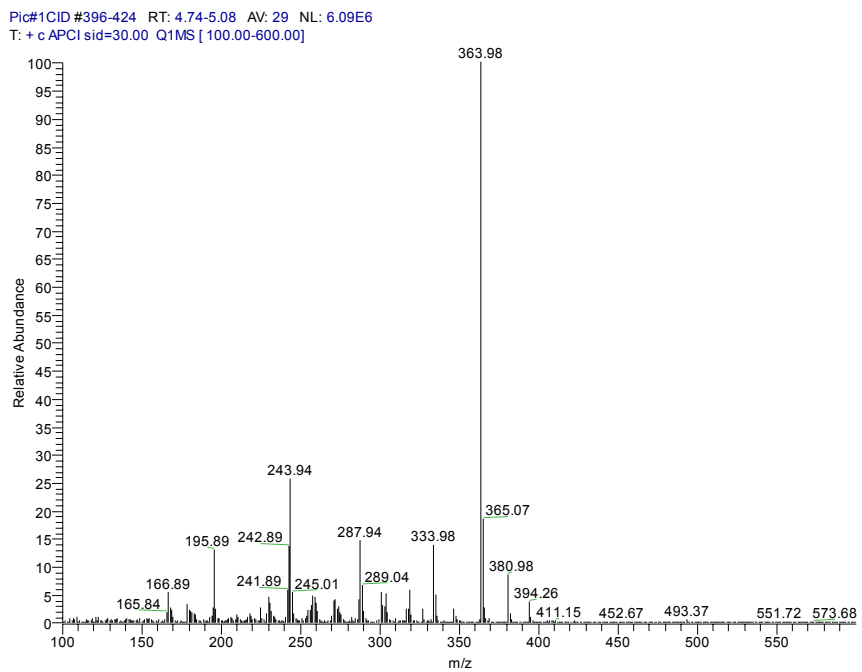


Figure 11. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 1 sur la figure 4

Pic#2CID #381-441 RT: 4.56-5.29 AV: 61 NL: 3.38E5
T: + cAPCI sid=30.00 Q1MS [100.00-600.00]

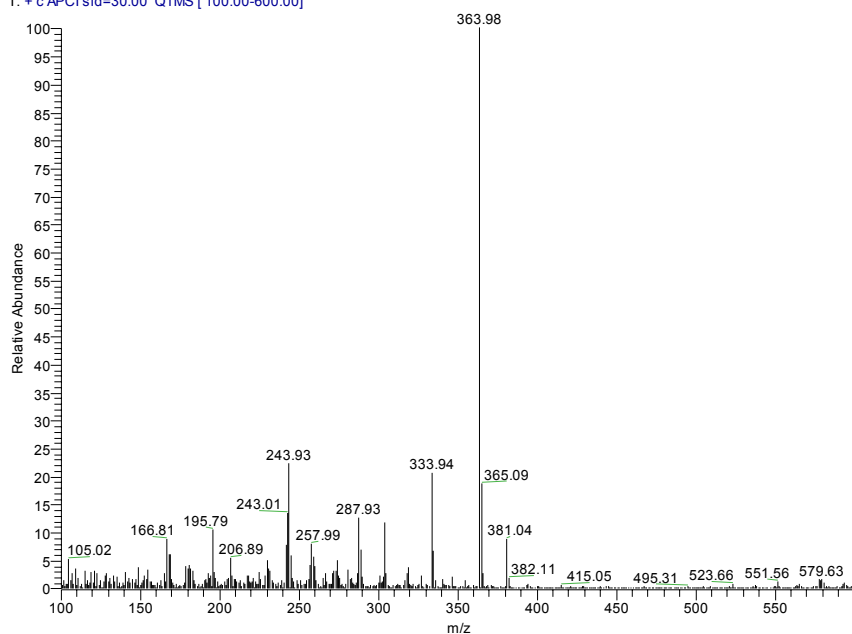


Figure 12. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 2 sur la figure 4

Pic#3CID_031010100405 #346-397 RT: 4.16-4.78 AV: 52 NL: 6.53E4
T: + cAPCI sid=30.00 Q1MS [100.00-600.00]

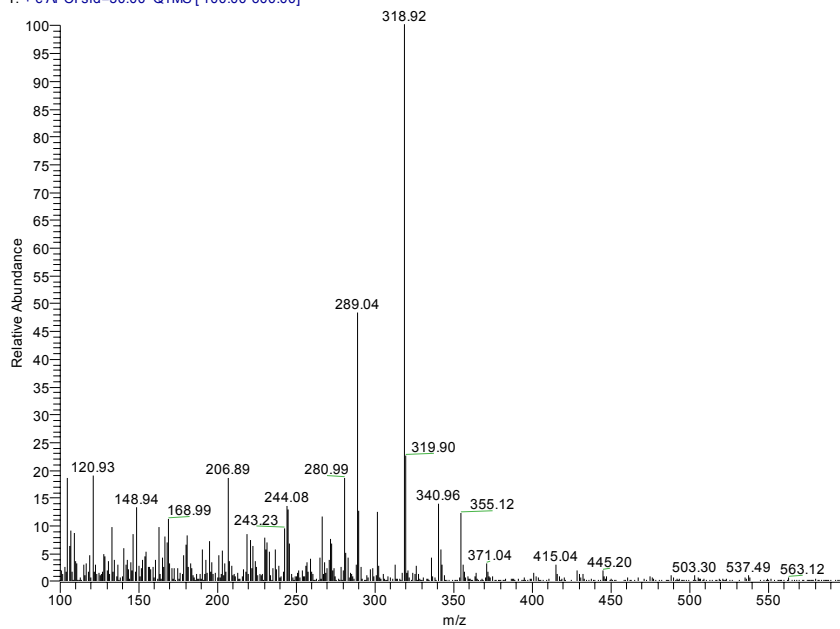


Figure 13. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 3 sur la figure 4

Pic#4CID #322-366 RT: 3.85-4.38 AV: 45 NL: 4.25E5
T: + c APCI sid=30.00 Q1MS [100.00-600.00]

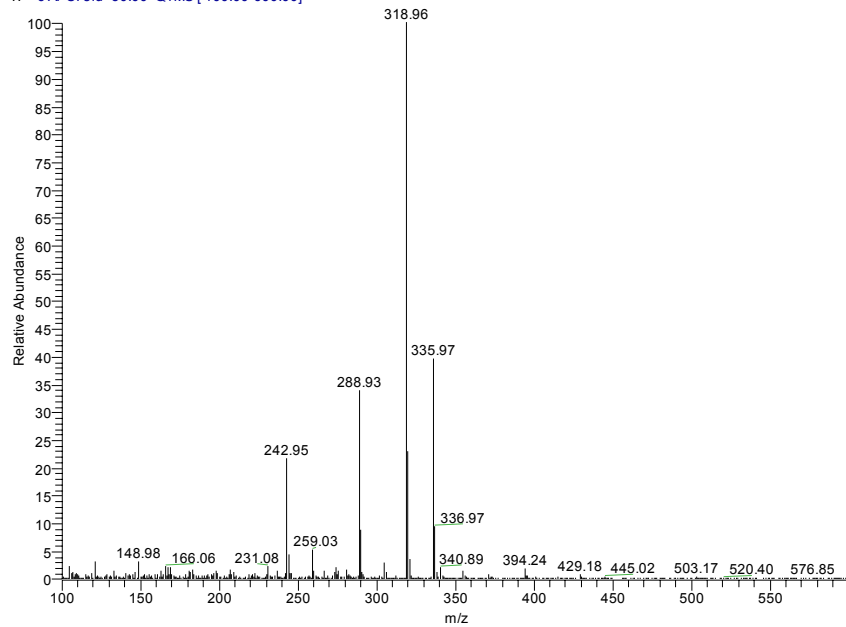


Figure 14. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 4 sur la figure 4

Pic#5CID #303-375 RT: 3.62-4.49 AV: 73 NL: 2.84E5
T: + c APCI sid=30.00 Q1MS [100.00-600.00]

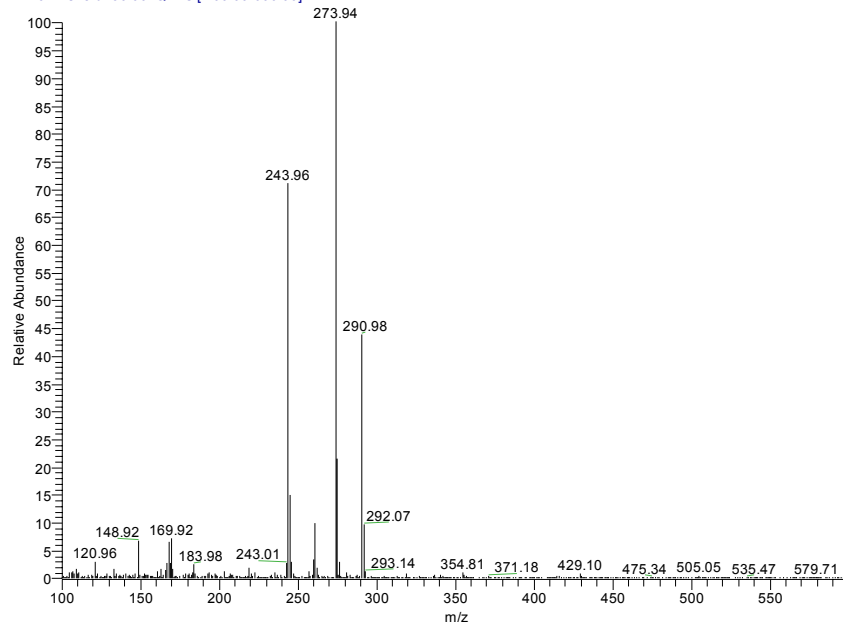


Figure 15. Spectre de masse CID du produit donnant lieu au pic 5 sur la figure 4

Parce que la méthode APCI est une méthode d'ionisation douce, son plus grand avantage est de donner l'ion moléculaire. Par contre, l'absence de fragmentation empêche l'utilisation des pertes de masse lors de la fragmentation pour obtenir des informations supplémentaires sur la structure des molécules. Toutefois, il est possible, avec notre instrument, d'induire une certaine fragmentation en augmentant le voltage appliqué à l'octopôle. En effet, l'augmentation de ce voltage augmente l'énergie cinétique des ions, favorisant ainsi les collisions et, par conséquent, la fragmentation. Cette technique porte le nom de CID (Collision Induced Dissociation). Les figures 11 à 15 illustrent les mêmes spectres de masse que précédemment, mais cette fois en appliquant un voltage de 30 V à l'octopôle.

Nous allons interpréter ces spectres en commençant par celui de la figure 15. Ce spectre correspond à celui du pic 5 du chromatogramme et nous l'avons attribué plus haut à un dérivé mono-nitro du TPA. Les pics supplémentaires à 274 et 244 uma en plus de celui de l'ion moléculaire à 291 uma confirment cette interprétation. En effet, le pic de 291 uma correspond à l'ion moléculaire $[M-H]^+$ d'un mono-nitro TPA, le pic à 274 uma correspond à une perte de masse de 17 uma, attribuée à la perte d'un groupement OH de l'ion moléculaire pour former un ion nitroso à 274 uma et, par la suite, cet ion perdrait le groupement NO (30 uma) pour produire le pic à 244 uma. Cette perte d'un groupement OH suivie par celle du groupement NO est bien connue pour les composés nitroaromatiques possédant un groupement donneur d'électrons en position para ou ortho du groupement nitro (14). C'est effectivement le cas pour le 2-nitro TPA et le 4-nitro-TPA, l'azote (groupement donneur d'électrons) est en position para ou ortho du groupement nitro. Ainsi, le spectre CID confirme que le spectre de masse est bien celui d'un dérivé mono-nitro du TPA le groupement nitro étant en position ortho ou para.

Le spectre de masse de la figure 14 montre le pic moléculaire $[M-H]^+$ à 336 uma pour un dérivé dinitro du TPA. Accompagnant ce pic, nous observons un pic à 319 uma correspondant à une perte de masse de 17 uma, donc attribuable à la perte d'un groupement OH, comme dans le cas des mono-nitro TPA. Tout comme dans le cas des mono-nitro, cet ion nitroso à 319 uma perd à son tour un groupement NO (30 uma) pour donner un pic à 289 uma. A la différence des mono-nitro, à la figure 14, nous observons un pic à 243 uma correspondant à une perte de masse de 46 uma, soit la masse d'un groupement NO_2 . Ce pic additionnel n'était pas observable pour le mono-nitro TPA (figure 15), puisque ce dernier ne possède pas un deuxième groupement NO_2 . Encore une fois, le spectre CID permet de confirmer notre attribution du pic 4 du chromatogramme à un dérivé dinitro du TPA avec un des groupements NO_2 en position para ou ortho. Les mêmes interprétations s'appliquent aussi au spectre de masse du pic 3 (figure 13) qui correspond à un autre dérivé dinitro du TPA.

Finalement, les spectres de masse CID des pics 1 et 2, qui ont été attribués précédemment à des dérivés trinitro du TPA, sont illustrés aux figures 11 et 12. L'ion moléculaire est toujours présent à 381 uma. La perte du premier groupement NO_2 se fait en deux étapes, perte d'un groupement OH pour donner le pic à 364 uma, suivie de celle d'un groupement NO pour produire le pic à 334 uma. S'ensuit la perte d'un groupement NO_2 donnant un pic vers 288 uma et, vu la présence d'un autre groupement NO_2 , la perte de ce dernier explique le pic dans la région de 242 uma.

2.4 Identification des pics par RMN

La spectrométrie de masse a permis l'identification des produits formés lors de l'expérience de nitration à des dérivés nitro du TPA. Toutefois, cette technique est limitée pour donner plus d'information sur l'isomérisation des dérivés produits. La spectrométrie de masse donne de l'information sur la masse moléculaire et les fragmentations donnent quelques informations supplémentaires sur la structure ou l'isomérisation. Toutefois, comme nous l'avons vu plus haut, cette information est incomplète et, pour établir de manière certaine l'isomérisation des dérivés formés, la résonance magnétique nucléaire des protons (RMN 1H) a été utilisée.

La résonance magnétique nucléaire des protons (RMN 1H) est une technique spectroscopique donnant des signaux de résonance provenant des atomes d'hydrogène présents dans la molécule. Cette technique permet d'identifier clairement la structure des molécules à partir de trois paramètres principaux bien visibles sur les spectres :

- 1) la fréquence des signaux en unité ppm,
- 2) la forme des signaux (singulet, doublet, triplet)
- 3) l'intensité relative d'un signal, qui est directement proportionnelle au nombre d'atomes dans la molécule.

Par exemple, la présence d'un singulet signifie que l'hydrogène est parfaitement isolé dans la structure et qu'il n'a aucun hydrogène voisin, alors qu'un doublet signifie qu'il y a un autre hydrogène voisin. Un triplet signifie que le signal provient d'un hydrogène ayant deux autres hydrogènes voisins. L'interprétation des signaux sera effectuée dans le texte en débutant par les spectres les plus simples et les plus évidents et en terminant par les spectres plus complexes.

Il est bien connu que les groupements phényles donnent des signaux dans la région aromatique, soit entre 6,5 et 8,5 ppm. Il est donc normal d'observer les signaux RMN 1H du TPA et ses dérivés nitro dans cette région. La nature fortement électro-attractrice des groupements nitro attachés aux cycles aromatiques (groupe phényle) aura pour effet de déplacer les signaux RMN d'environ 1 ppm vers la gauche du spectre. Par exemple, pour le dérivé 4,4',4''-trinitro TPA (pic 2 à la figure 4) illustré à la figure 16, il est clair que les signaux (b) à gauche du spectre à 8,3 ppm proviennent des hydrogènes rapprochés des groupements nitro, alors que les signaux (a) sont vers la droite du spectre à 7,3 ppm. De plus, la nature doublet des deux signaux (8,3 et 7,3 ppm) confirme que les hydrogènes (a) et (b) sont voisins dans la structure moléculaire, tel que présent dans la structure du 4-4'-4''-trinitro TPA. L'intensité et la présence unique de ces deux doublets dans le spectre à la figure 16 confirment que tous les groupements nitro attachés à la structure sont positionnés de la même façon tel qu'illustré dans la structure du 4-4'-4''-trinitro TPA.

Le spectre RMN 1H du pic 1 de la figure 4 est représenté à la figure 17 et montre en premier lieu deux doublets intenses (a) et (b) à 7,2 et 8,2 ppm qui sont de même nature que pour le composé décrit précédemment et démontrent la présence d'un groupe nitro en position 4 du cycle. Les signaux plus faibles (c, d, e, f) sur le spectre en figure 17 sont bien identifiables à un cycle aromatique ayant un seul nitro en position 2. Ainsi,

la nature doublet et triplet des signaux faibles est parfaitement explicable par cette structure de la façon suivante : le signal (f) à gauche du spectre est l'hydrogène voisin du nitro (electro-attracteur) et est un doublet par couplage avec son seul voisin (e). Le signal plus à droite (c) sur le spectre à 7,3 ppm, est un doublet par la présence du seul voisin (d). Les deux triplets (d) et (e) proviennent des deux hydrogènes ayant deux voisins et sont bien identifiés à la structure sur la figure 17. D'après ces paramètres ainsi que par l'intensité relative des signaux il est clair que le composé donnant le pic 1 dans le chromatogramme de la figure 4 est le 2,4',4''-trinitro TPA.

Le spectre RMN ¹H correspondant au pic 5 de la figure 4 est illustré à la figure 18. Nous observons deux doublets (a) et (b) d'intensité moyenne à 6,9 et 8,0 ppm et ils sont comparables à ceux observés pour les composés ayant des nitro en position 4. L'intensité passablement forte des trois signaux résiduels (c, d, e) entre 7,0-7,5 ppm ainsi que la multiplicité de ceux-ci (triplet et doublet) démontrent clairement que la molécule possède 2 groupes aromatiques n'ayant pas de nitro. L'interprétation montre que le doublet provient d'un hydrogène ayant un seul voisin (c) alors que les triplets proviennent d'atomes (d) et (e) ayant deux voisins. Ainsi, la structure du pic 5 de la figure 4 correspond à la structure du 4-nitro TPA.

Le spectre RMN du pic 4 de la figure 4, illustré à la figure 19, possède aussi deux doublets intenses (a) et (b) à 7,1 et 8,1 ppm, démontrant en premier lieu la présence de deux cycles aromatiques ayant un nitro en position 4, 4'. Les trois signaux résiduels nettement moins intenses sur le spectre sont bien identifiables à un cycle aromatique n'ayant aucun groupe nitro qui sont de la nature suivante : 7,4 ppm triplet (d), 7,3 ppm triplet (e) et 7,1 ppm doublet (c). Donc, l'interprétation et l'intensité des signaux confirment que la structure du produit donnant lieu au pic 4 de la figure 4 est associée au dérivé 4,4'-dinitro TPA.

Finalement, le spectre RMN ayant le plus de signaux (figure 20) est celui qui provient du dérivé dont la structure est la plus variée, c'est-à-dire, la structure possédant trois groupements aromatiques différents. En premier lieu nous observons les deux doublets largement observés dans les composés précédents qui sont caractéristiques d'un cycle aromatique ayant un seul nitro en position 4, alors que les nombreux signaux résiduels sont interprétés par comparaison aux spectres des composés précédents. Par la nature de ces signaux résiduels (triplet et doublet) ainsi que par l'intensité de ceux-ci il est possible d'identifier clairement le composé donnant lieu au pic 3 de la figure 4 comme étant le dérivé 2,4'-dinitro TPA. L'interprétation des signaux est illustrée à la figure 20.

Il est à noter que dans les spectres des figures 16 à 20, les pics entre 1 et 2 ppm et celui entre 5 et 6 ppm sont dus au solvant utilisé lors de l'enregistrement de ces spectres.

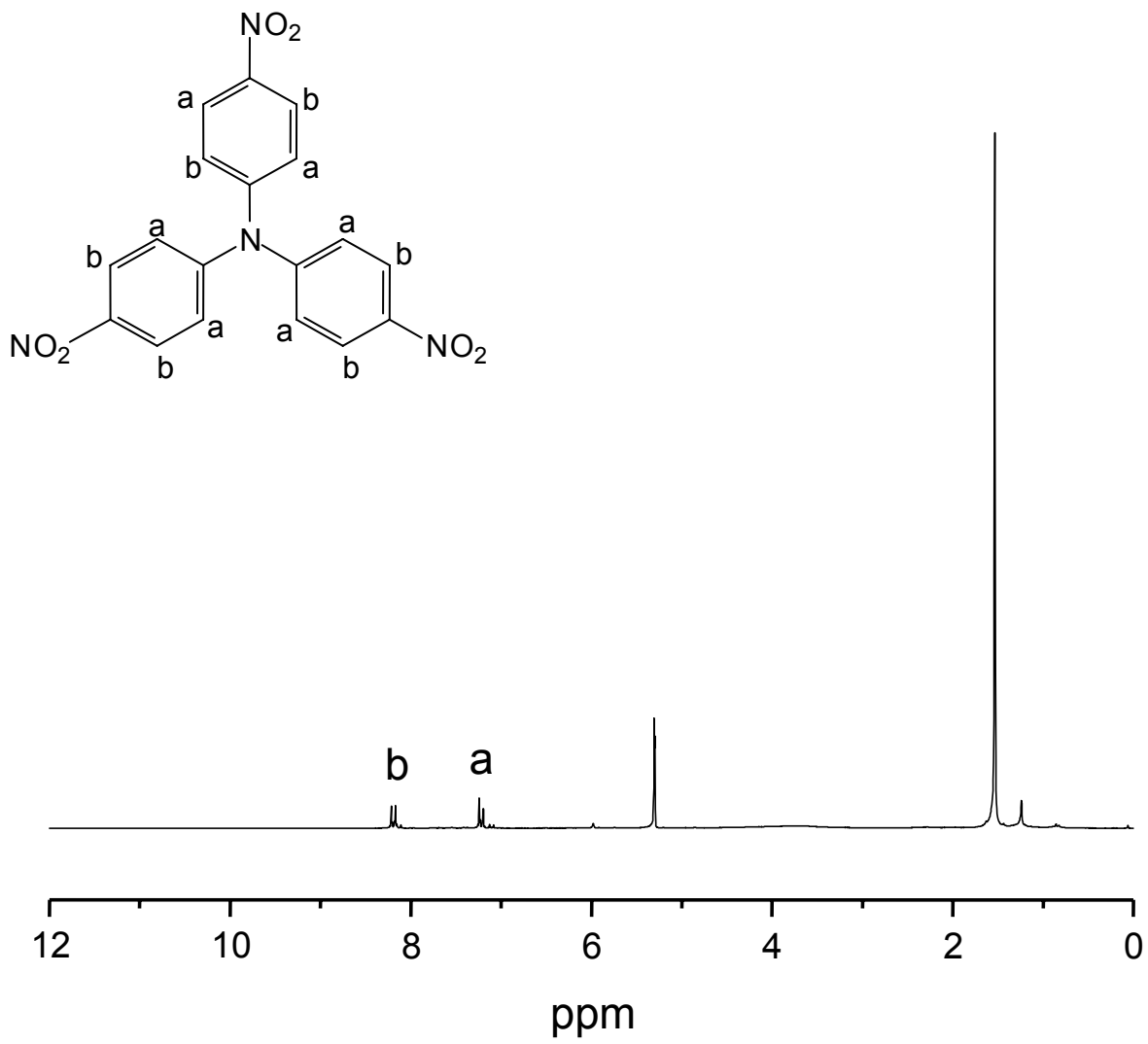


Figure 16. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 2 sur la figure 4

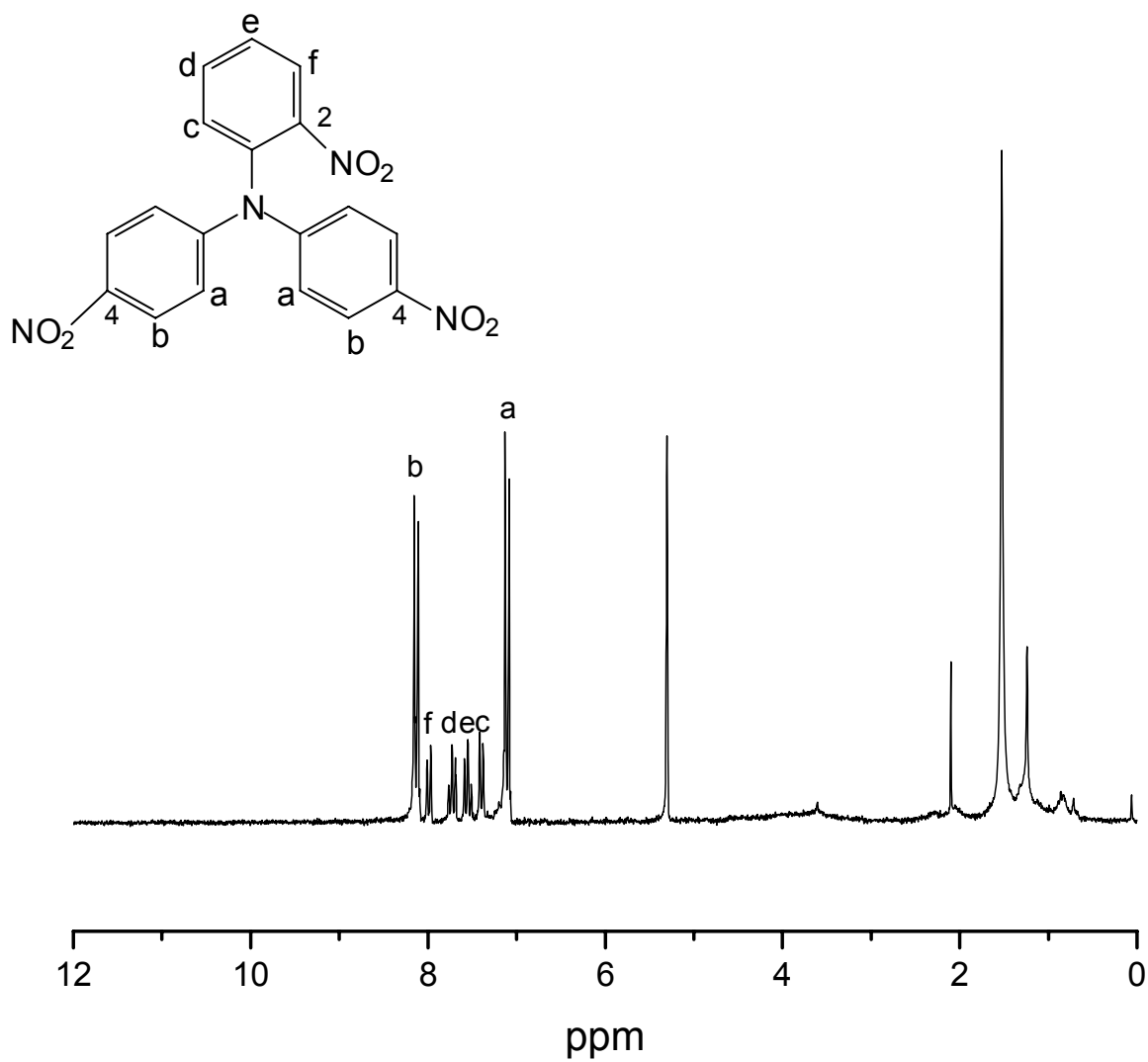


Figure 17. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 1 sur la figure 4

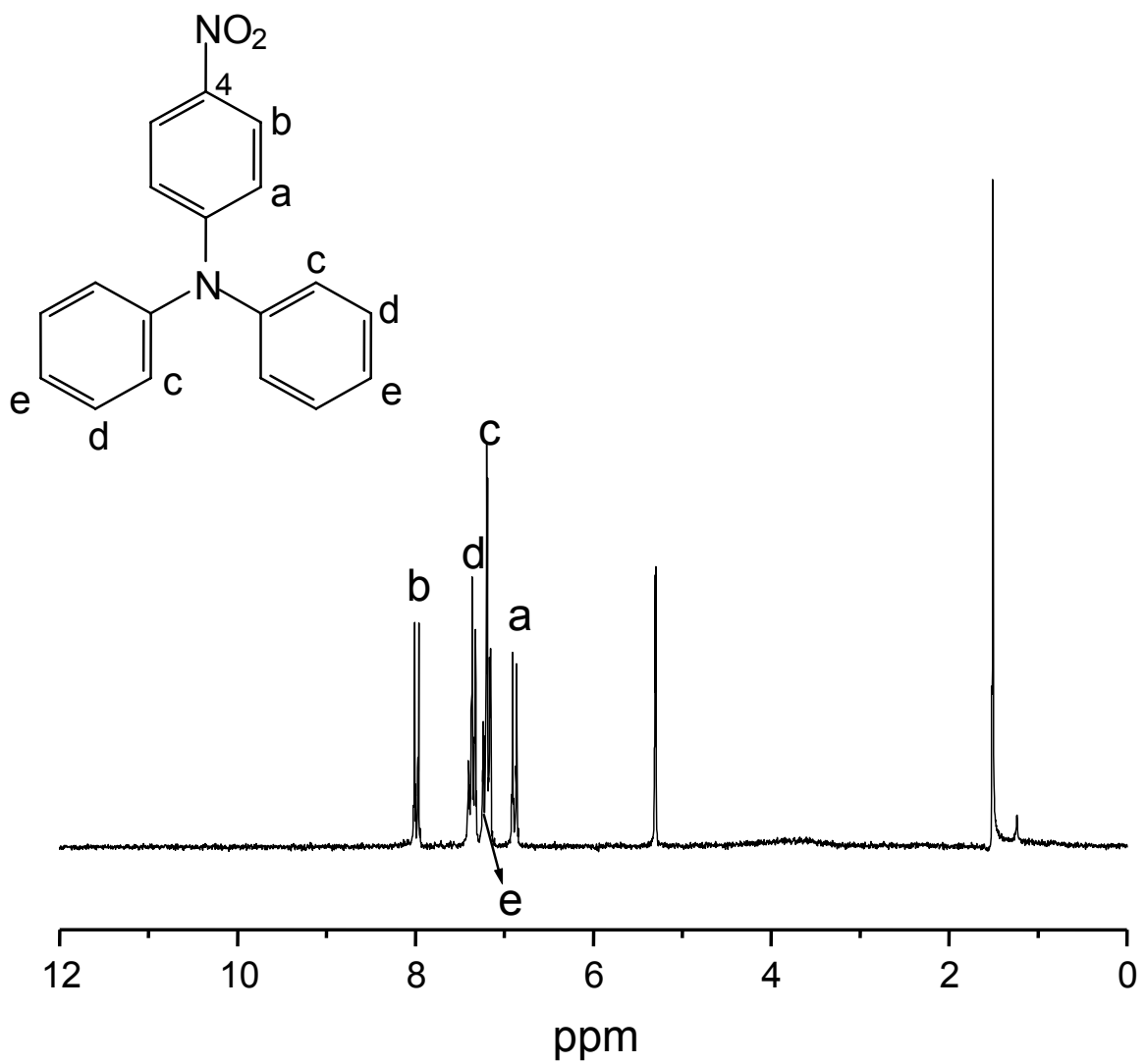


Figure 18. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 5 sur la figure 4

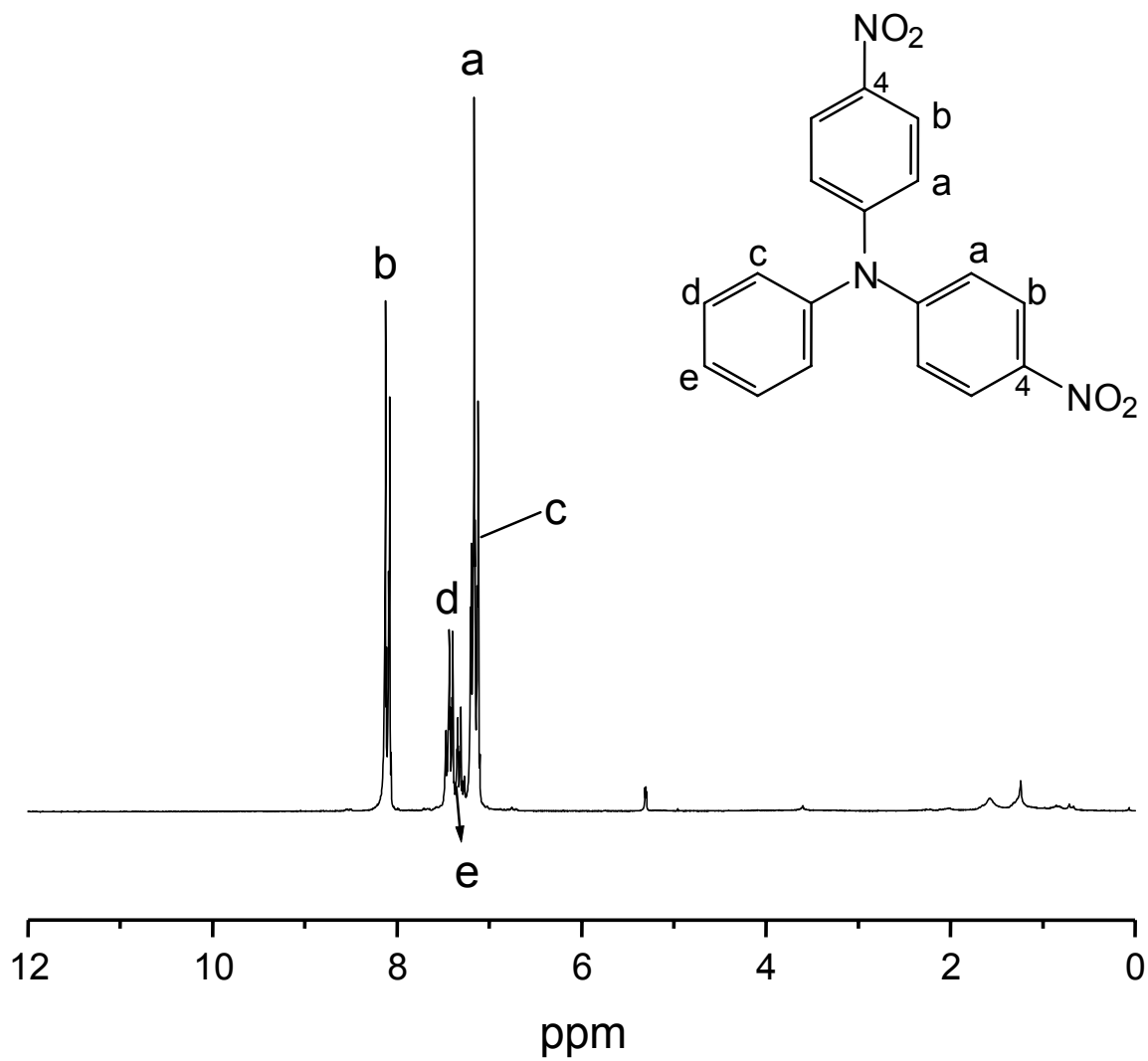


Figure 19. Spectre RMN du du produit donnant lieu au pic 4 sur la figure 4

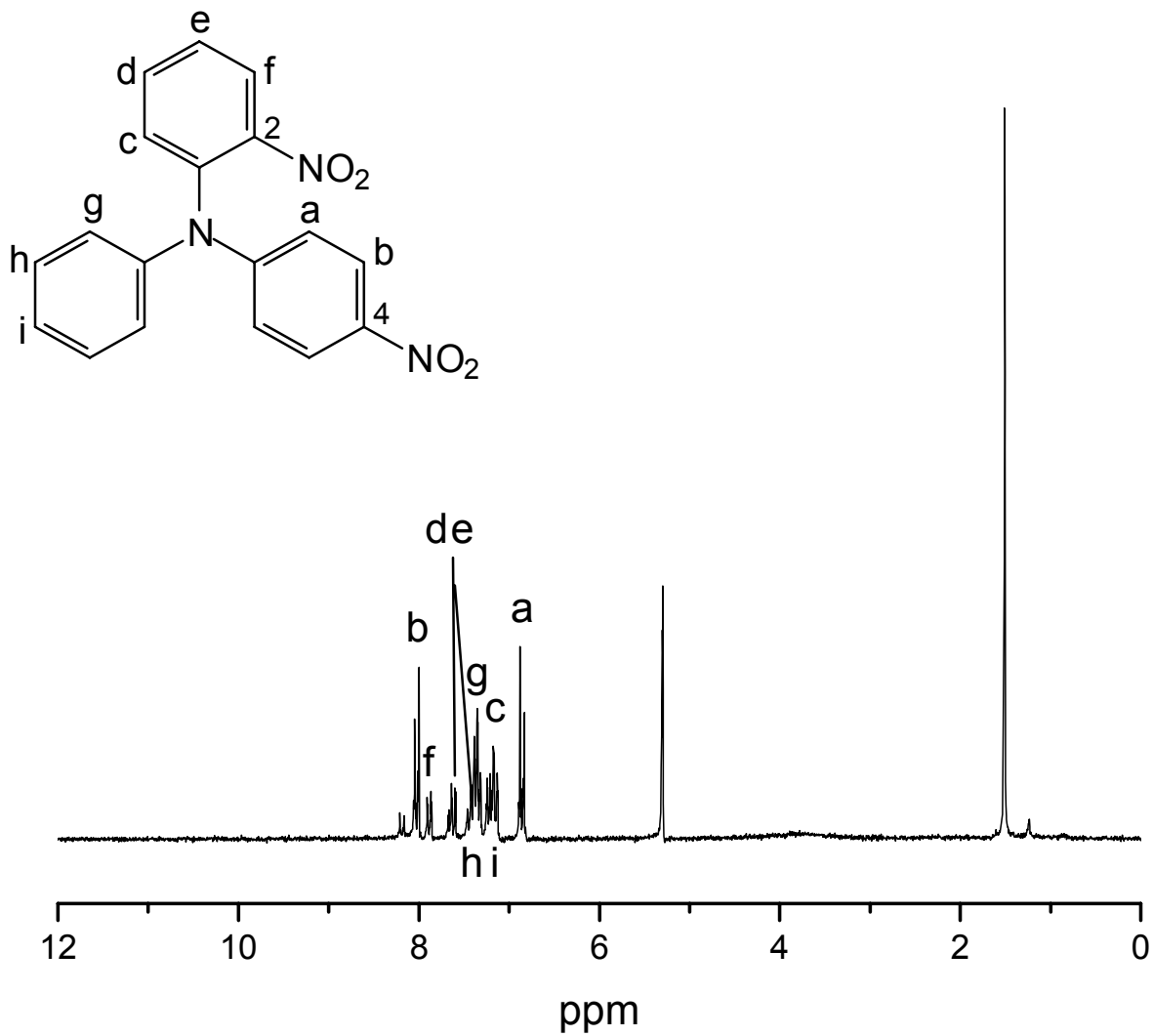


Figure 20. Spectre RMN du produit donnant lieu au pic 3 sur la figure 4

3. Synthèse des dérivés du TPA

Par spectrométrie de masse et RMN du proton, il a été possible d'identifier chacun des produits formés lors de la nitration du TPA par le NO₂. Nous avons vu que le premier produit à apparaître est (pic 5 sur la fig.4) dû au 4-nitro TPA. Les deux pics qui apparaissent par la suite (pics 3 et 4 sur la fig.4) sont dus respectivement au 2,4'-di-nitro TPA et au 4,4'-di-nitro-TPA et finalement, les deux derniers pics à apparaître (pics 1 et 2 sur la fig.4) sont dus respectivement au 2,4',4'' tri-nitro TPA et au 4,4',4'' tri-nitro TPA.

Nous sommes maintenant en mesure de tirer plusieurs informations pertinentes sur les dérivés du TPA les plus susceptibles de se former lors d'un vieillissement d'une composition énergétique stabilisée avec le TPA. En effet, cette simple expérience de nitration nous a permis d'observer en premier lieu que l'ajout d'un autre groupement nitro s'effectuera sur un cycle libre avant de s'ajouter sur un cycle contenant déjà un groupement nitro. Par exemple, une fois le 4-nitro TPA formé, l'ajout d'un autre groupement nitro se fera sur un autre cycle pour donner soit le 2,4' di-nitro TPA soit le 4,4' di-nitro TPA et non l'ajout du groupement nitro sur le cycle déjà nitré pour donner le 2,4 di-nitro TPA. En deuxième lieu, cette expérience montre aussi que l'addition des groupements nitro se fait en position ortho et para avec préférence en position para et ceci probablement dû au fait que lors d'une addition en position ortho il y a plus d'encombrement stérique.

Nous sommes maintenant en mesure de synthétiser les divers dérivés du TPA. L'obtention de ces dérivés est primordiale avant d'entreprendre des études plus poussées sur ce nouveau stabilisant. En effet, il est important d'avoir tous les dérivés possibles afin de bien les identifier lors des vieillissements réels. Il est aussi important d'avoir une certaine quantité de ces dérivés afin de les utiliser lors du développement des méthodes de séparation ou encore pour étudier leur efficacité au point de vue stabilisation ou toxicité. Il est aussi important de les caractériser et d'obtenir le plus de données possibles sur eux. Donc, en tenant compte des observations décrites ci-dessus, nous avons décidé de procéder à la synthèse de 8 dérivés du TPA. La structure chimique, la masse moléculaire, l'apparence et le point de fusion de ces dérivés sont donnés aux tableaux 2, 3 et 4. Les spectres IR, UV et RMN 1H du TPA et de ces 8 dérivés sont illustrés aux annexes A, B et C respectivement.

Les synthèses de ces 8 dérivés du TPA ont été effectuées par la compagnie TRC Inc. (Toronto Research Chemicals, Toronto, M3J 2J8) selon la méthode de préparation décrite dans la référence (15). Le choix des composés que nous avons fait synthétiser est basé sur les observations obtenues à partir de l'expérience de nitration du TPA selon ce qui est décrit précédemment. En fait, nous avons fait synthétiser tous les isomères possibles, sauf les 2, 2',4'' trinitro TPA et le 2, 2',2'' trinitro TPA car nous jugeons que la formation de ces dérivés trinitro lors du vieillissement est très peu probable compte tenu de l'encombrement stérique qui ne favorise pas l'addition d'un groupement nitro en position 2 (ortho).

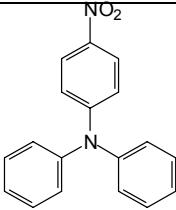
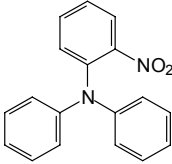
Tableau 2. Dérivés mononitro du TPA		
Nom	4-Nitrophenyl Diphenylamine	Bis-(4-nitrophenyl) phenylamine
Nom Commun	4-Nitro TPA	2-Nitro TPA
Structure		
M. Moléculaire	290.32	290.32
Formule	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂
Apparence	Solide cristallin jaune brillant	Poudre jaune orange
Pt. De Fusion	141-143 °C	92-94 °C

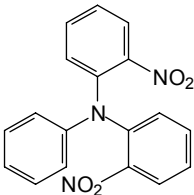
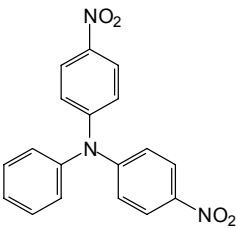
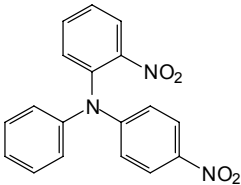
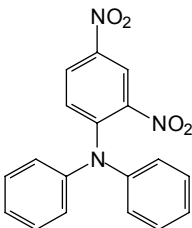
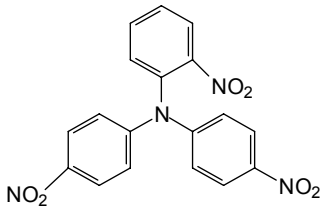
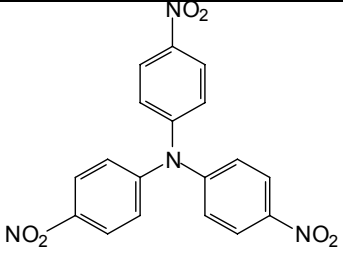
Tableau 3. Dérivés dinitro du TPA				
Nom	Bis-(2-nitrophenyl) phenylamine	Bis-(4-nitrophenyl) phenylamine	2-Nitrophenyl-(4-nitrophenyl) phenylamine	2,4-Dinitrophenyl Diphenylamine
Nom Commun	2,2' DinitroTPA	4,4' Dinitro TPA	2,4' Dinitro TPA	2,4 Dinitro TPA
Structure				
M. Moléculaire	335.31	335.31	335.31	335.31
Formule	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₄	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₄	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₄	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₄
Apparence	Poudre orange	Solide jaune brillant	Solide jaune brillant	Solide orange
Pt. De Fusion	98-99 °C	196-198 °C	132-135 °C	175-177 °C

Tableau 4. Dérivés Trinitro du TPA		
Nom	Bis-(4-nitrophenyl)-2-nitrophenyl	Tris(p-nitrophenyl) amine
Nom Commun	2,4',4'' Trinitro TPA	4,4',4'' Trinitro TPA
Structure		
M. Moléculaire	380.31	380.31
Formule	$C_{18}H_{12}N_4O_6$	$C_{18}H_{12}N_4O_6$
Apparence	Poudre jaune	Cristal orange floconneux
Pt. De Fusion	225 °C	392 °C

4. Conclusion

Nous avons pu, à l'aide d'une expérience simple, sécuritaire et peu coûteuse, déterminer les dérivés les plus susceptibles d'être produits lors du vieillissement d'une composition énergétique stabilisée au triphénylamine.

On a observé, selon la logique, que les dérivés mono-nitro se forment d'abord, suivis par la formation de dérivés dinitro et finalement par l'apparition des dérivés trinitro. On a aussi démontré que les dérivés qui se forment sont substitués en position para et ortho avec une préférence en position para. On a également démontré que l'ajout d'un groupement nitro se fait sur chacun des cycles benzéniques d'une manière séquentielle, c'est-à-dire un cycle après l'autre.

Par spectrométrie de masse CID, nous avons aussi observé que le premier groupement nitro se perd en deux étapes. La première perte est due à un groupement OH, suivie de celle d'un groupement NO. Les autres groupements nitro se perdent en une seule étape, soit une perte de 48 uma correspondant à un groupement NO₂.

Cette étude nous a permis de faire les synthèses des dérivés du TPA les plus susceptibles de se former. Pour tous ces dérivés, une banque de données a été créée. Cette banque de données contient les points de fusion, les apparences physiques et les spectres infrarouge, ultraviolet et de résonance magnétique du proton.

Nous avons maintenant les outils nécessaires pour aller de l'avant dans les études du TPA en tant que stabilisant. Nous sommes donc en mesure de mieux identifier les produits de réaction lors du vieillissement et de développer les méthodes analytiques requises pour leur séparation et identification. Ces outils nous permettront aussi de déterminer l'efficacité du TPA et de ses dérivés au point de vue de la stabilisation chimique et de les comparer aux stabilisants actuels.

Cette étude, nous le souhaitons, contribuera, dans un avenir rapproché, à doter les FC de munitions qui contiendront des compositions énergétiques tout aussi performantes, mais qui seront moins toxiques pour la santé de nos soldats et moins polluantes pour l'environnement.

5. Références

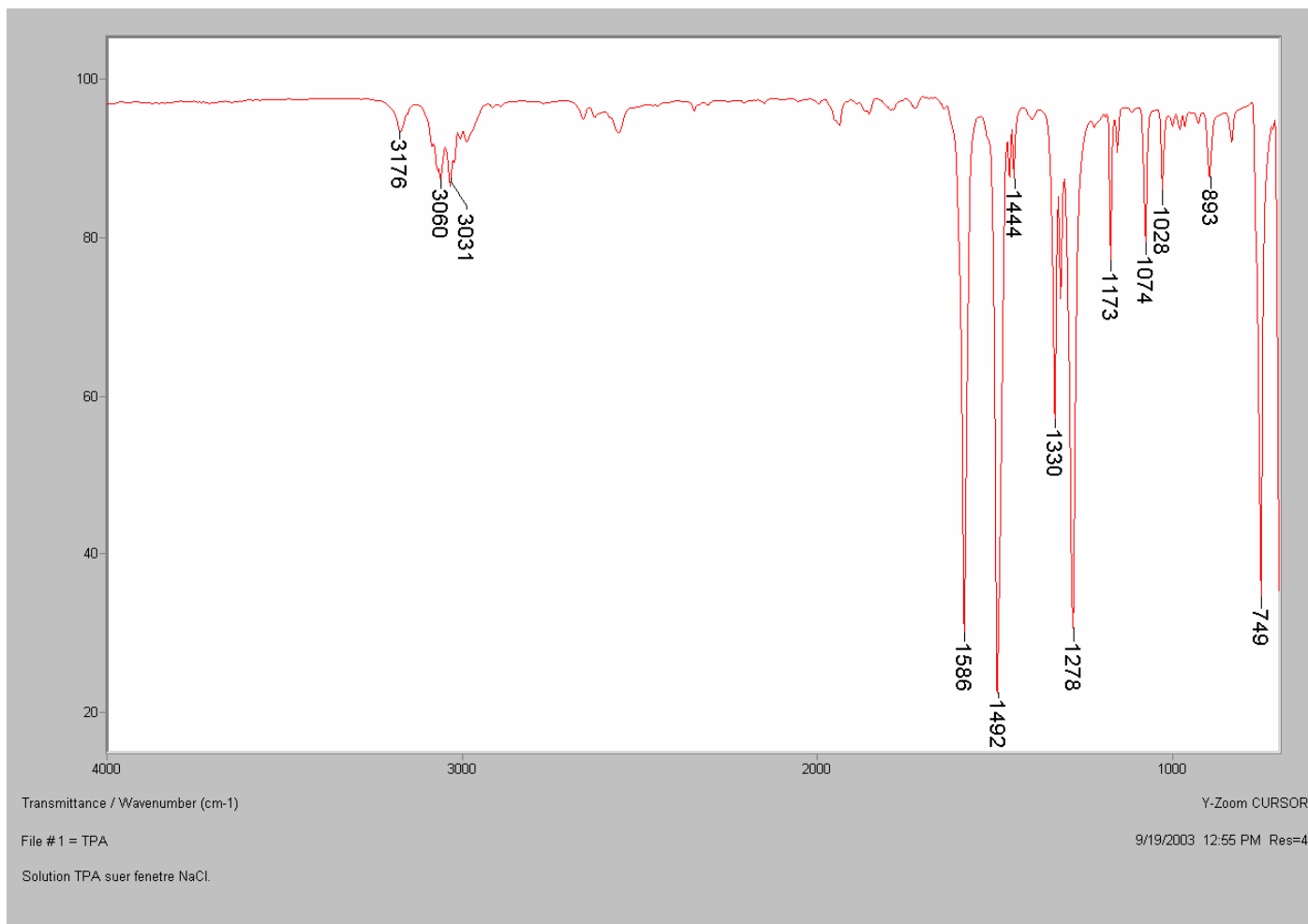
1. R.Dalbert, “ Etudes de la triphénylamine comme stabilisant des poudres B”, *Mém.Poudres*, 27,117-126 (1937).
2. S.Wilker, J. Petrzilek, J. Skládál, G. Pantel and L.Stottmeister, “*Stability analyses of double base propellants containaing new stabilizers-Part III-*”, P83, 34th International Annual Conference of ICT, June 24-27, (2003)
3. R.A.Fifer, “*Chemistry of nitrate ester and nitramine propellants*”, in *Fundamentals of solid-propellant Combustion*,Progress in Astronautics and Aerotics, Editor M.Summerfield, volume 90 , Chapter 4, (1984)
4. B.A.Laurie, Svetlov,B.S. and Chernyshov, A.N., “ *Primary process of the Nitrate esters Thermal Decomposition*”, 9th Symp. On Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, Vol.9, pp. 119-165, (1992)
5. W.A. Schroeder, E.W. Malmberg, L.L.Fong, K.N. Trueblood, J.D. Landerl, and E.Hoerger, “*Derivatives of Diphenylamine Formed in Double-Base Powders During Accelerated Aging*”, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 41, No. 12, pp. 2818-2827, (1949)
6. W.A. Schroeder, E.W. Malmberg, L.L.Fong, K.N. Trueblood, J.D. Landerl, and E.Hoerger, “*Derivatives of Centralite Formed in Double-Base Powders During Accelerated Aging*”, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 42, No. 3, pp. 539-546, (1950)
7. L.S.Lussier, F.C. Wong and S.Villeneuve, “*Service Life of the ADATS Rocket Motor*”, DRDC Valcartier, TR-2002-110, September 2002, UNCLASSIFIED.
8. A.F.Fraser, “*Assessment of the Stability of Propellants Stabilised with Akardite 2*”, 8th Symp. On Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, Vol. 8, pp. 149-178, (1988)
9. L.S.Lussier, H.Gagnon and M.Bohn, “*On the Chemical reactions of Diphenylamine and its derivatives with Nitrogen dioxide at Normal Storage Temperature Conditions* ”, *Propellants, Explosives,Pyrotechnics*,Vol. 25, pp. 117-125,(2000),
10. K.Taymaz,B.T.Newbold and R.MacDonald, “*Nitrosation Reactions of Ethyl Centralite*”, DREV report 4070/77, Defence Research Establishment Valcartier , Canada, (1977), UNCLASSIFIED
11. N.J.Curtis and P.Berry, “*Derivatives of ethyl Centralite in Australian Gun Propellants*”, *Propellants, explosives, Pyrotechnics*,14,260-265,(1989).

12. F.Volk, "*Determining the Shelflife of Solid propellants*", *Propellants, explosives, Pyrotechnics*,1,59-65,(1976).
13. L.S.Lussier,H.Gagnon and E.Bergeron, "*Study of the Daugther Products of Akardite-II* ", *Propellants, explosives, Pyrotechnics, soumis manuscript Ms2005/046*.
14. J.Yinon and S. Zitrin, "*Modern methods and Applications in Analysis of explosives*" John Wiley & Sons (1993), Chap.3 , pp. 151-157
15. *Organic Syntheses, Volume I, Second Edition*, pp. 544-547

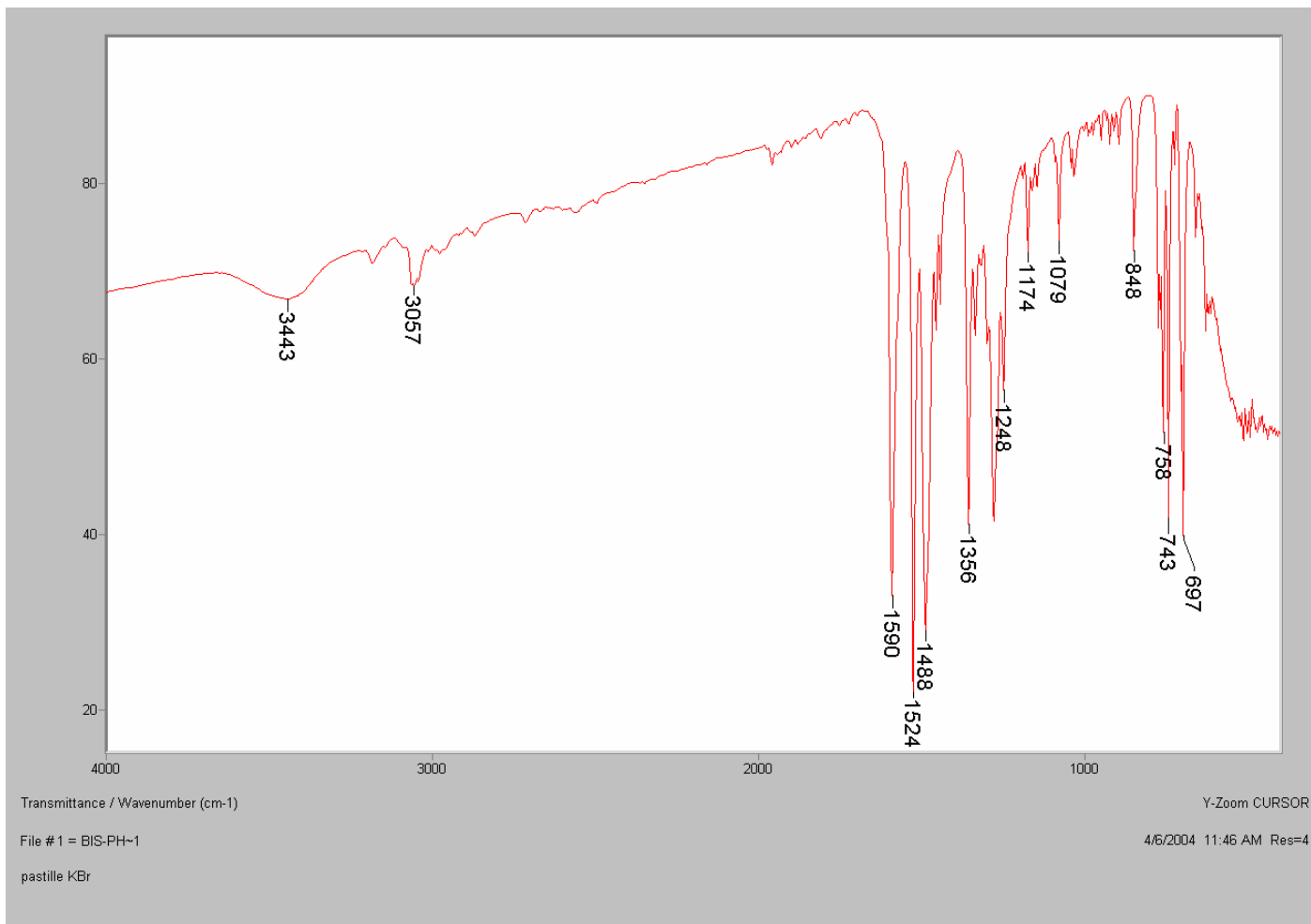
Intentionnellement en blanc

Spectres infrarouge du TPA et de ses dérivés nitro.

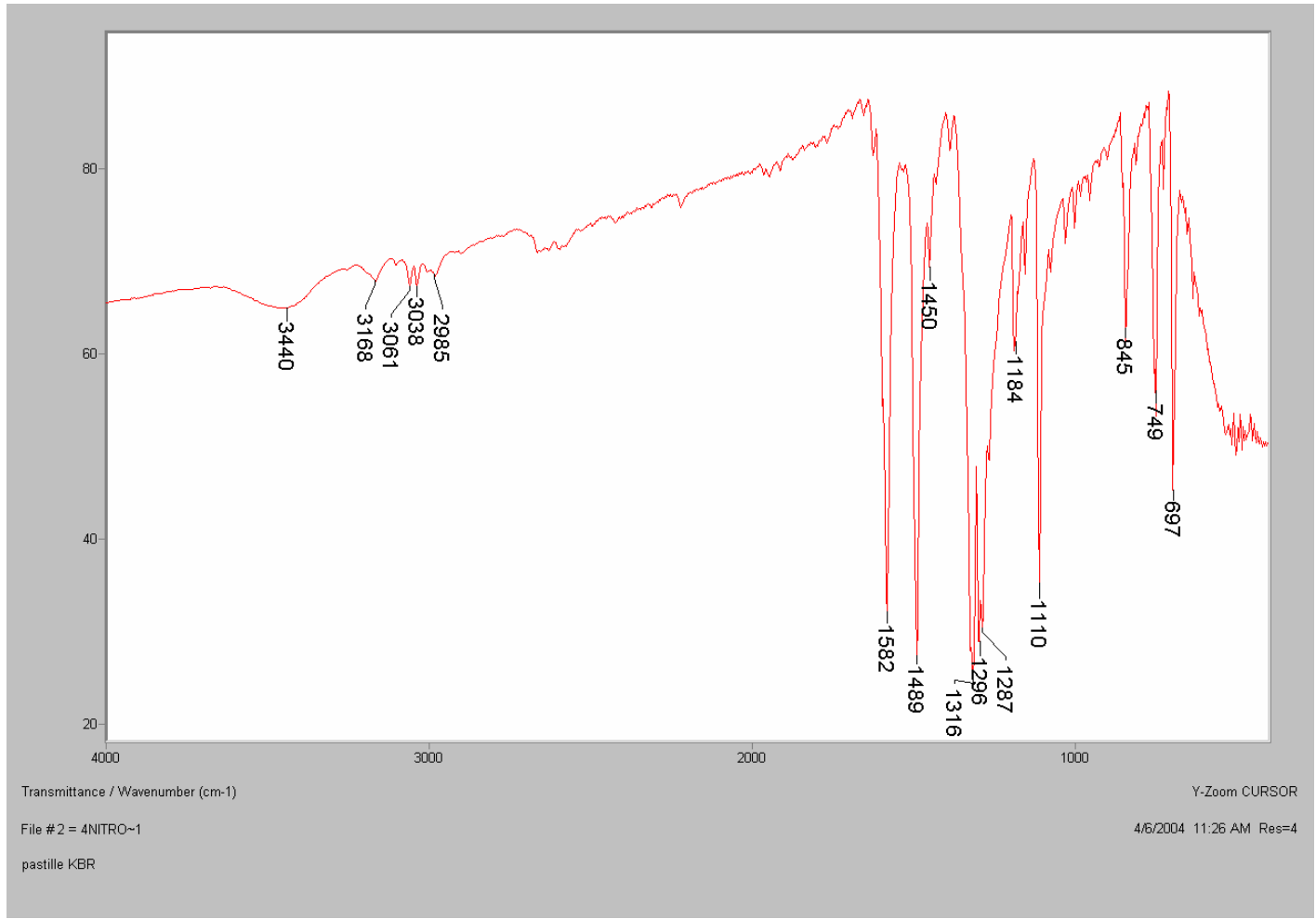
Tous ces spectres ont été enregistrés en déposant une solution du produit dans le CH_2Cl_2 sur une fenêtre de ZnSe. Une fois le solvant évaporé, un film translucide se formait sur la fenêtre de ZnSe



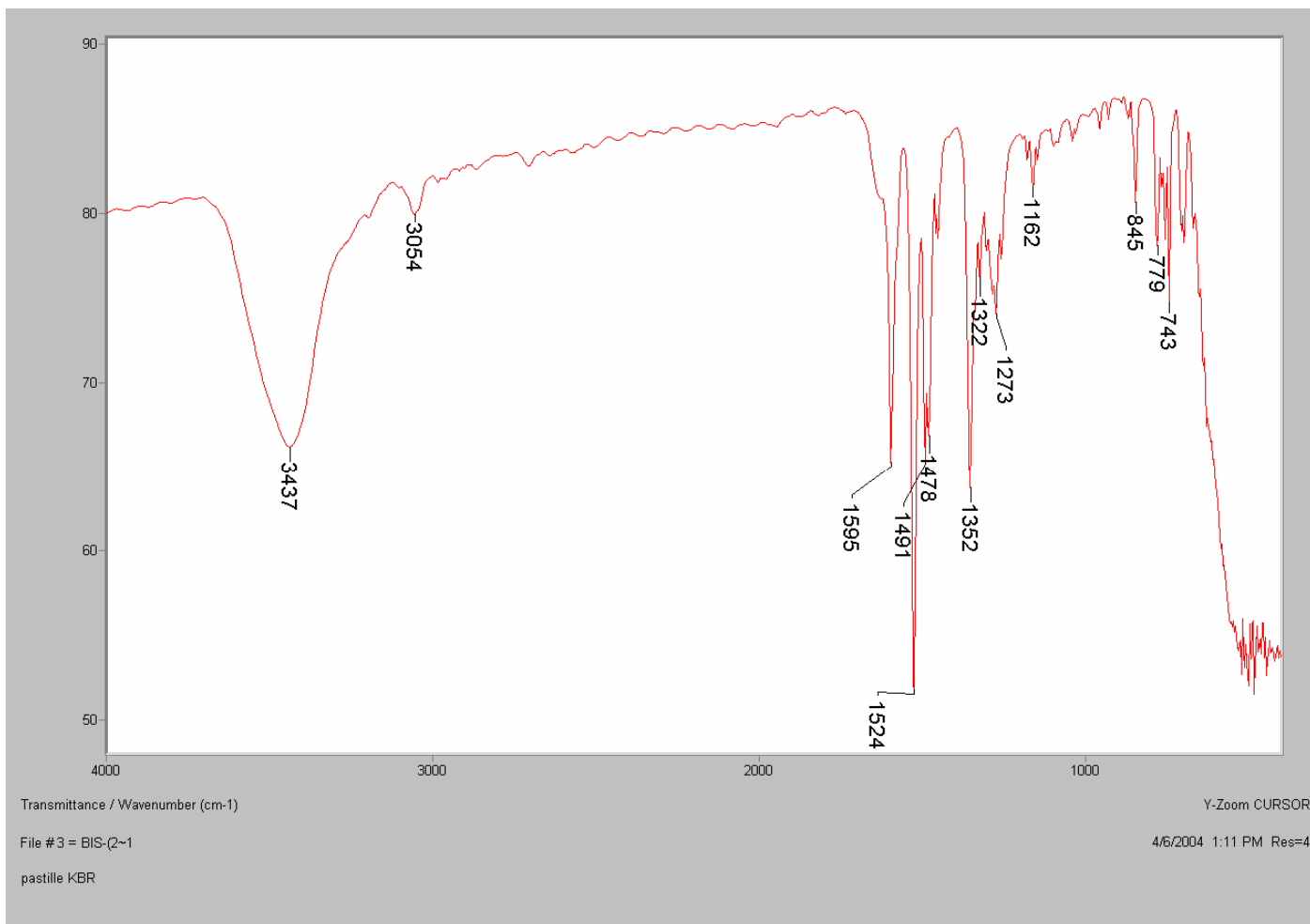
Spectre IR du TPA



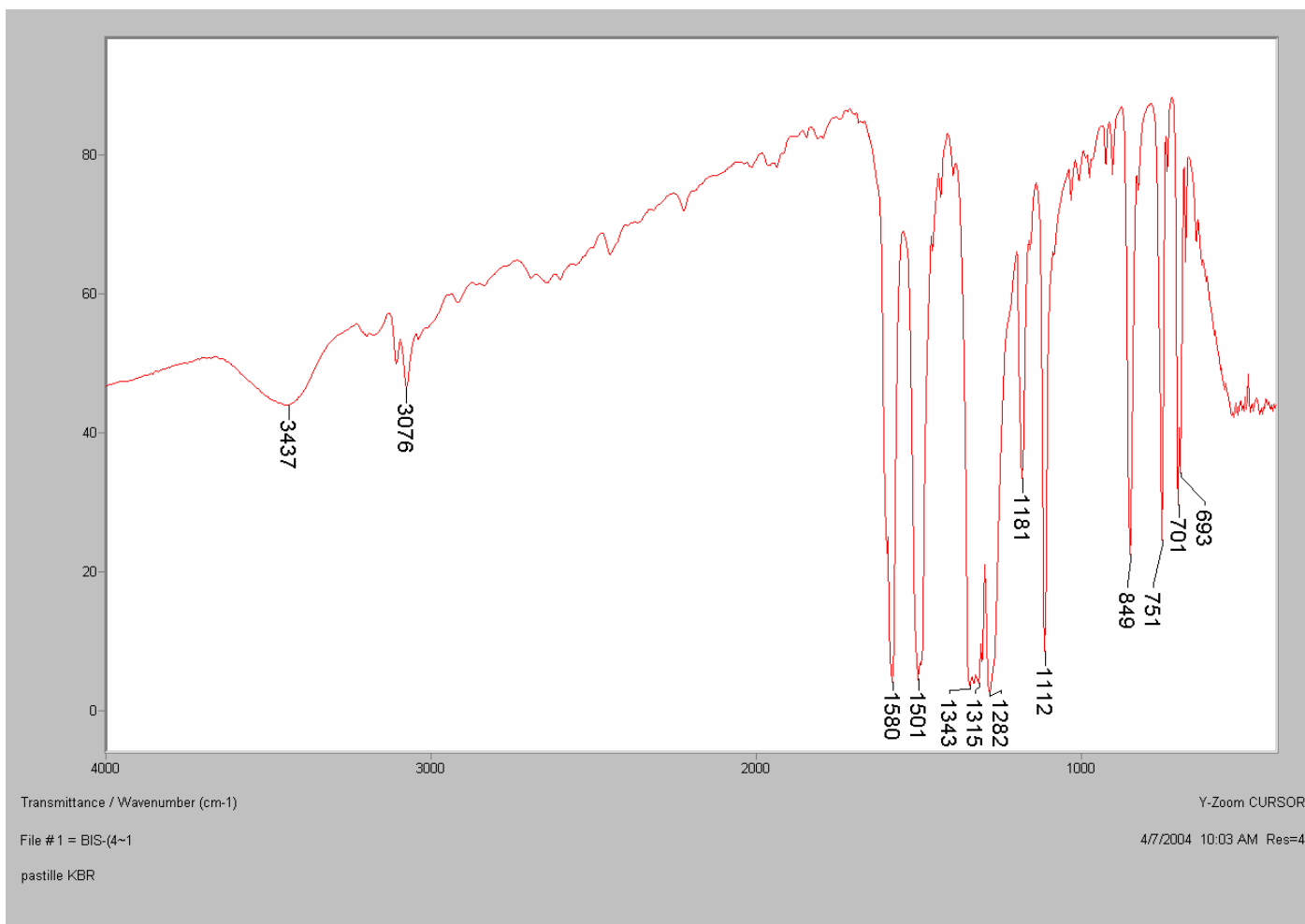
Spectre IR du 2-Nitro TPA



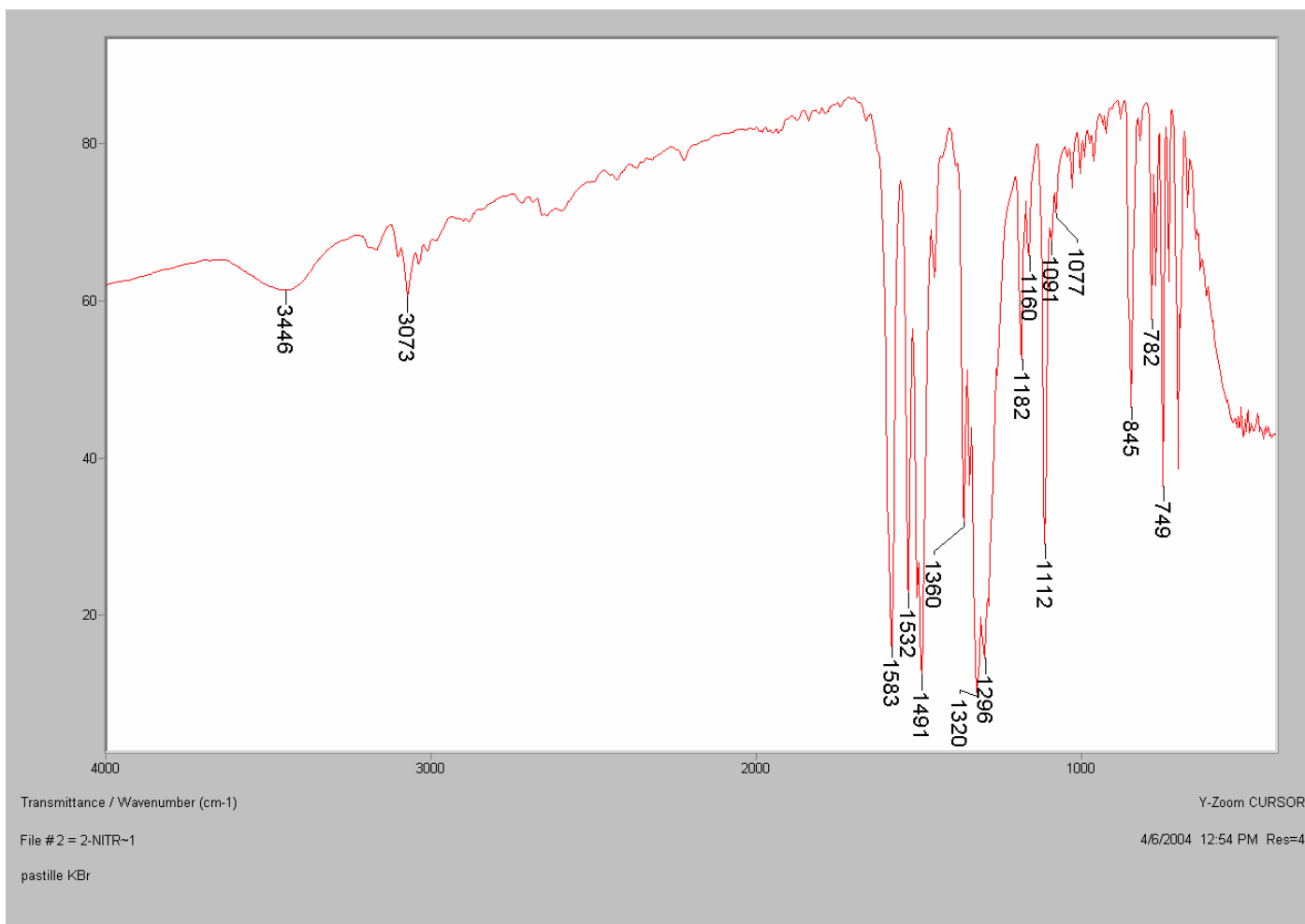
Spectre IR du 4-Nitro TPA



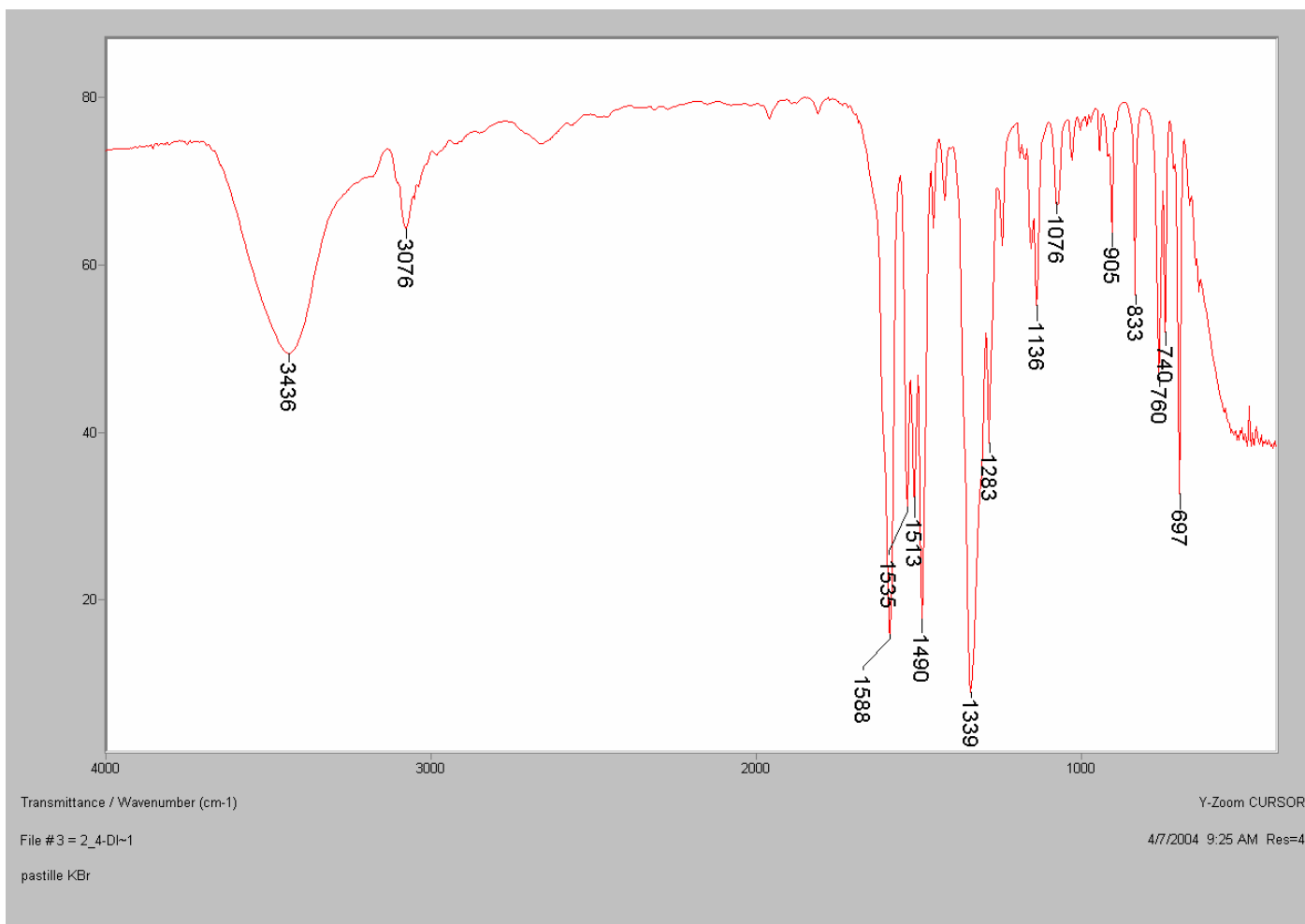
Spectre IR du 2,2' Dinitro TPA



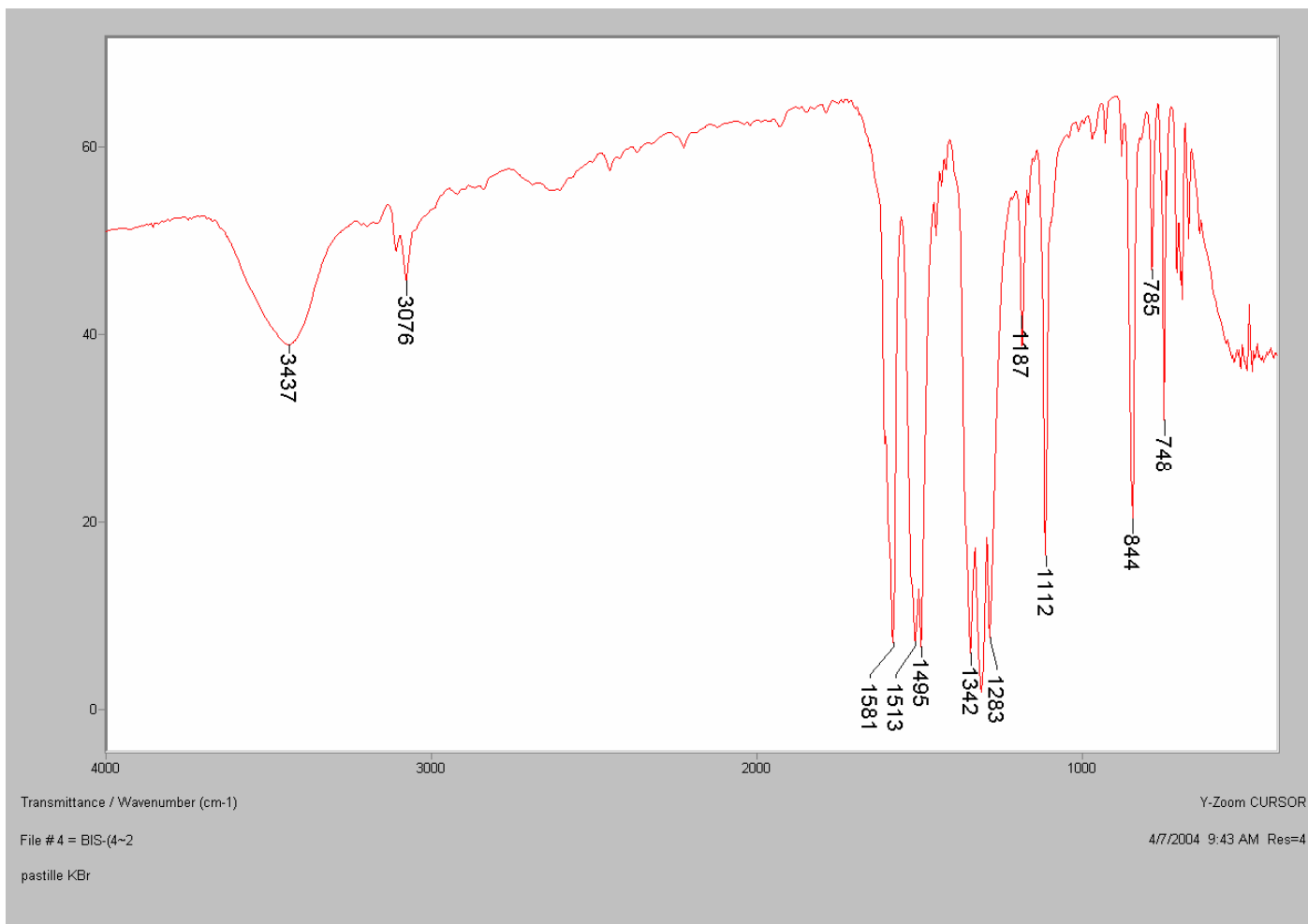
Spectre IR du 4,4' Dinitro TPA



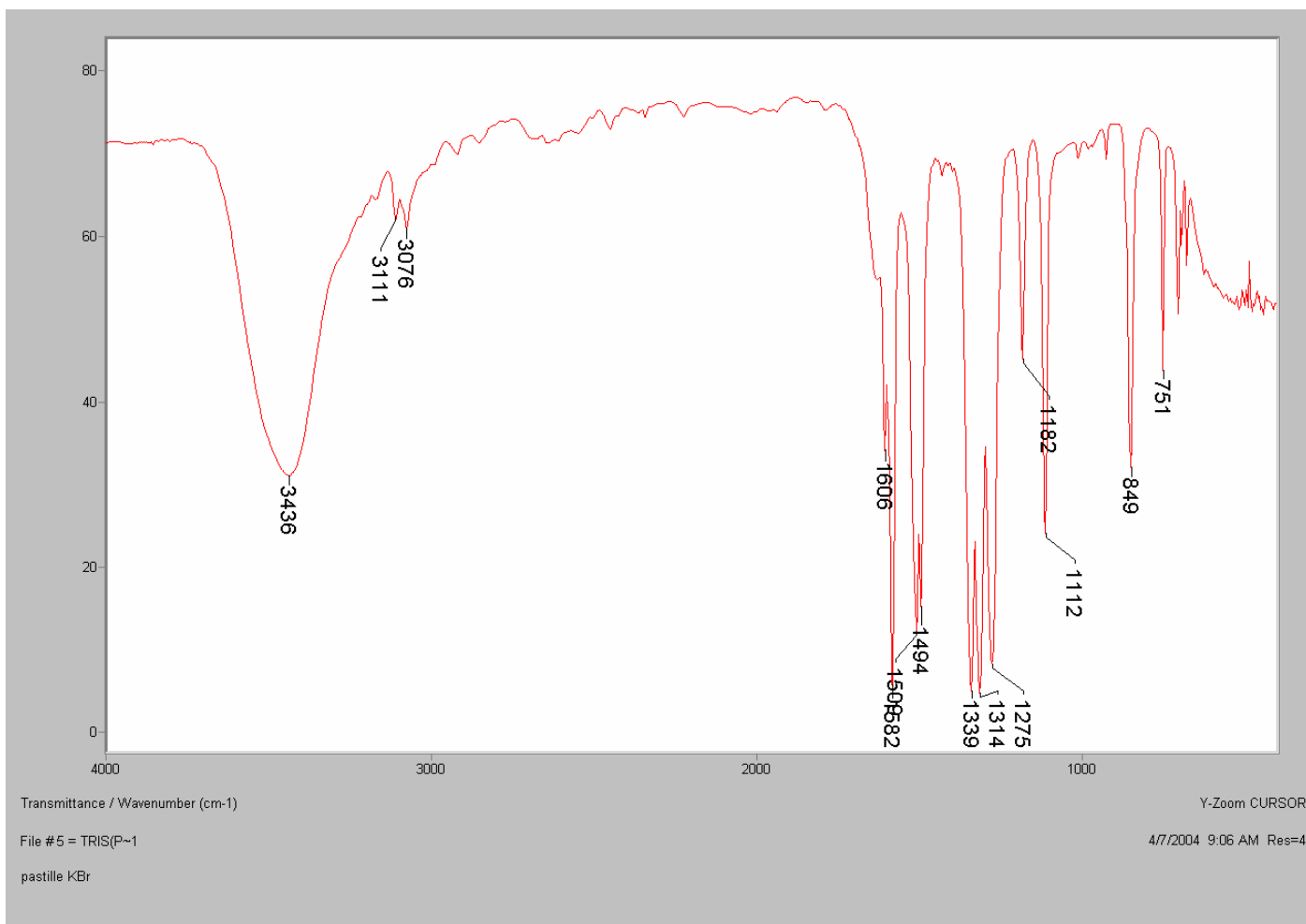
Spectre IR du 2,4' Dinitro TPA



Spectre IR du 2,4 Dinitro TPA



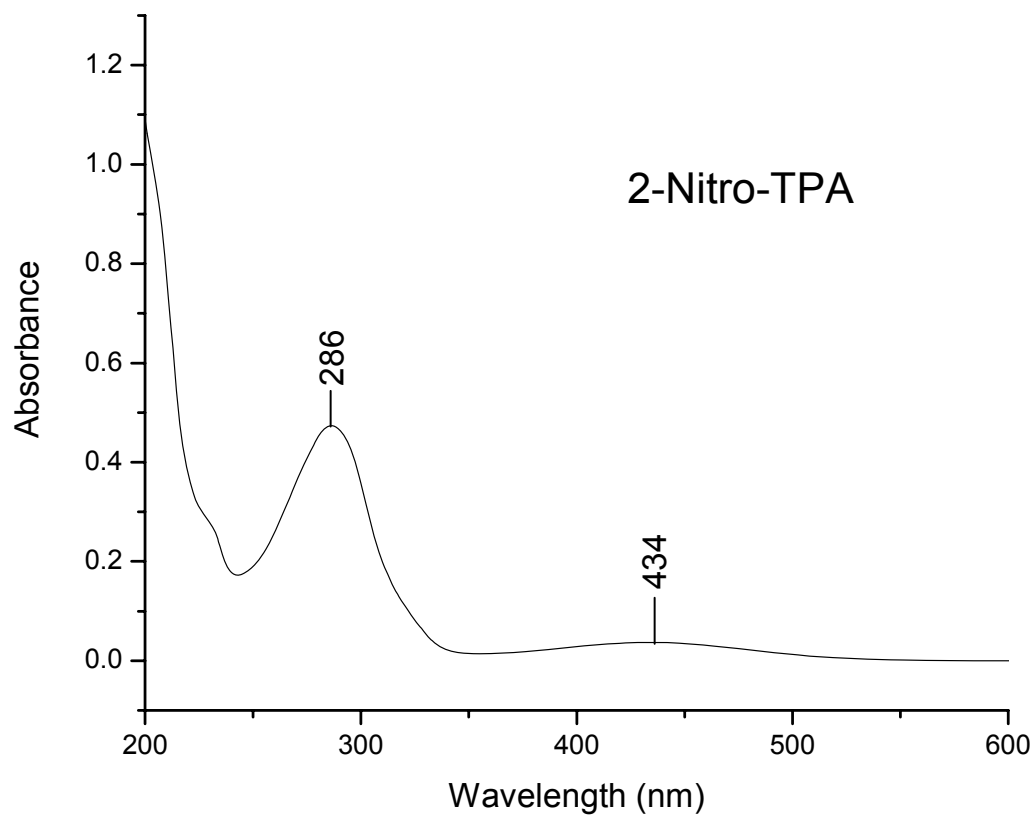
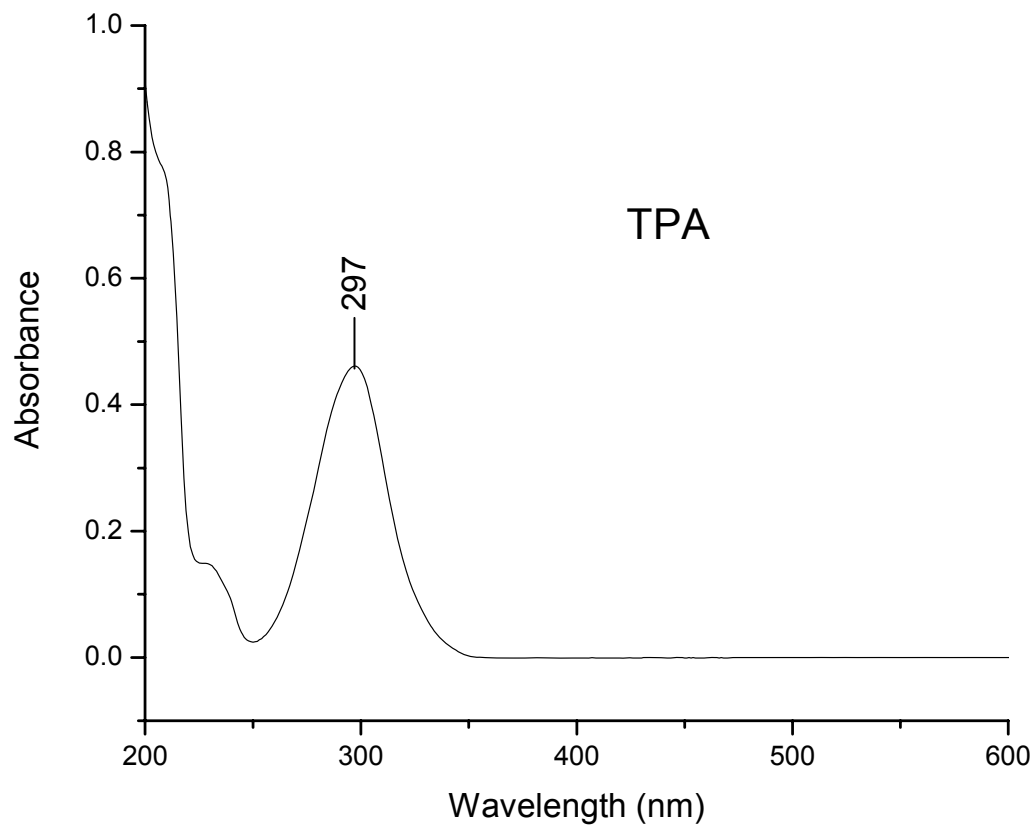
Spectre IR du 2,4'.4'' Trinitro TPA

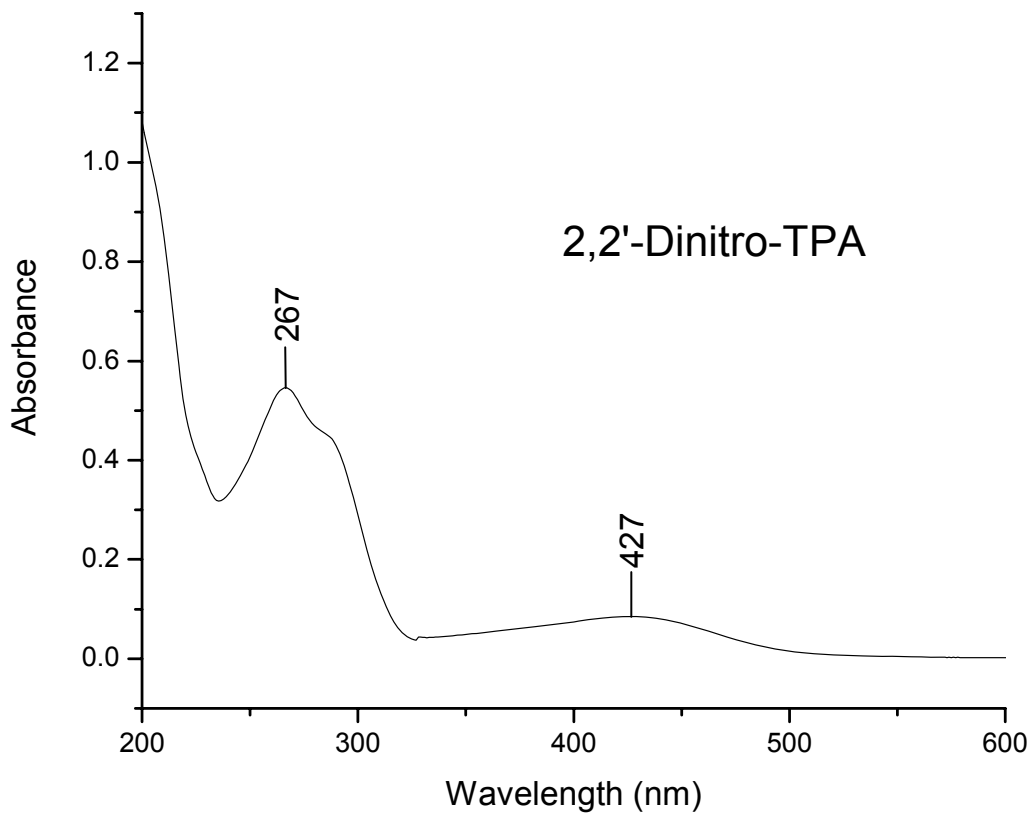
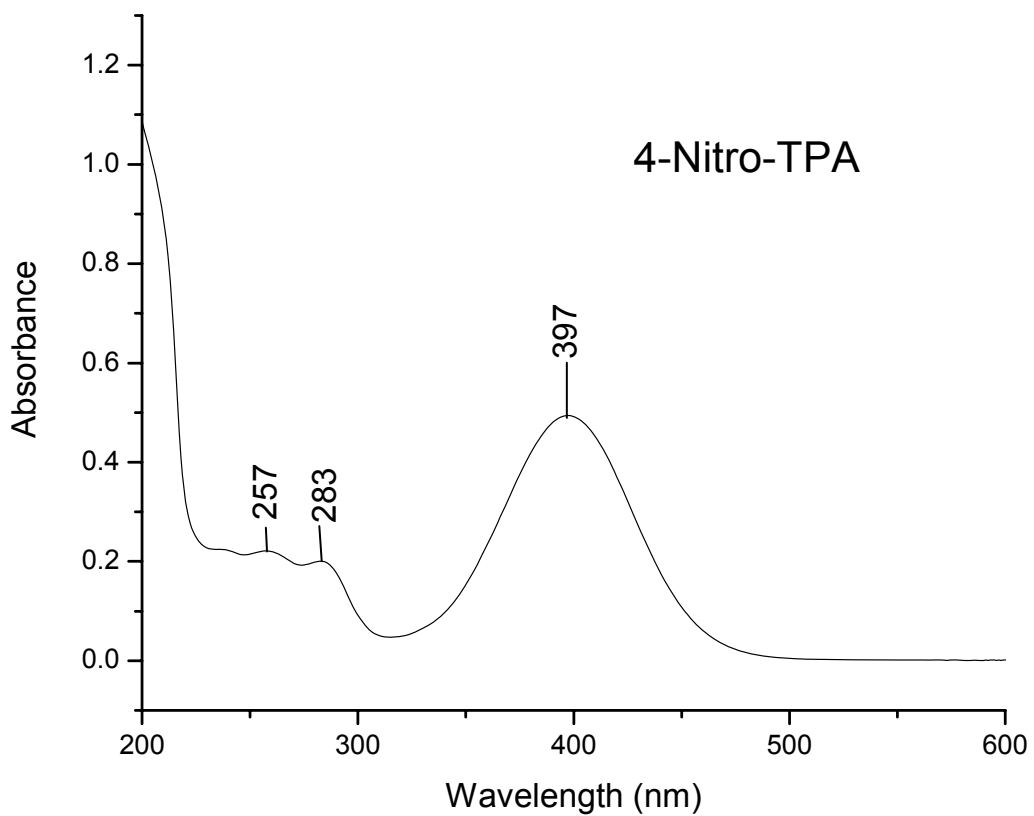


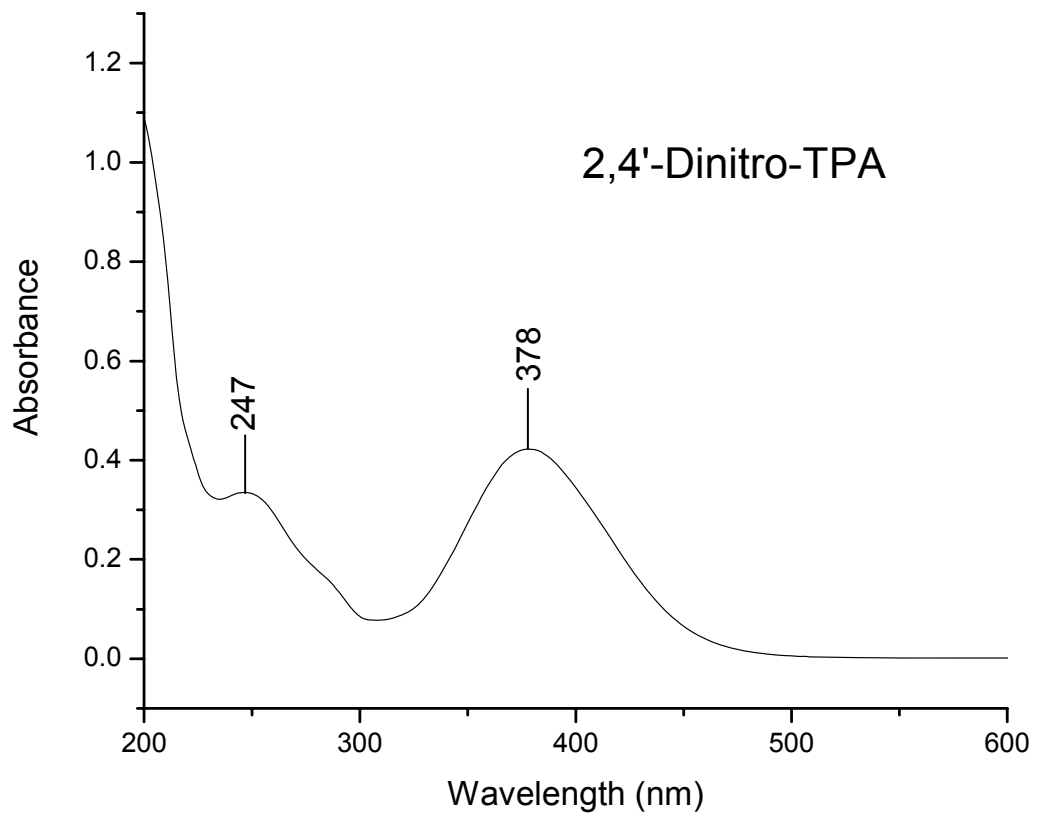
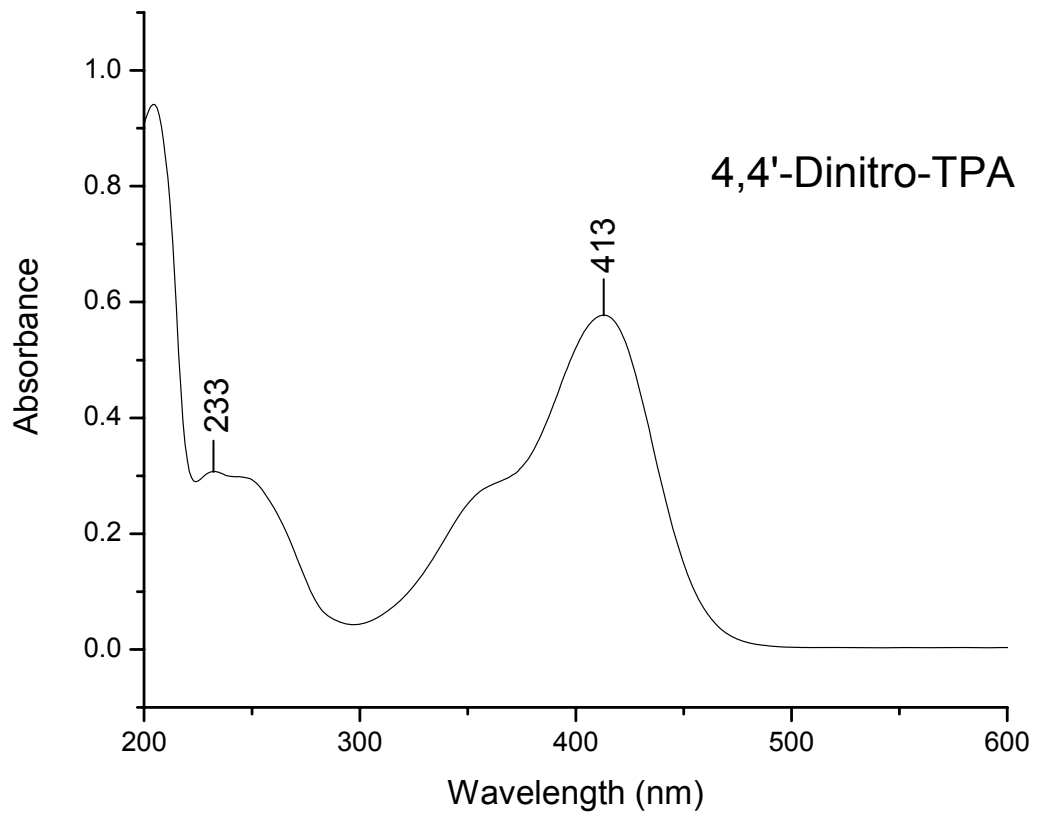
Spectre IR du 4,4',4'' Trinitro TPA

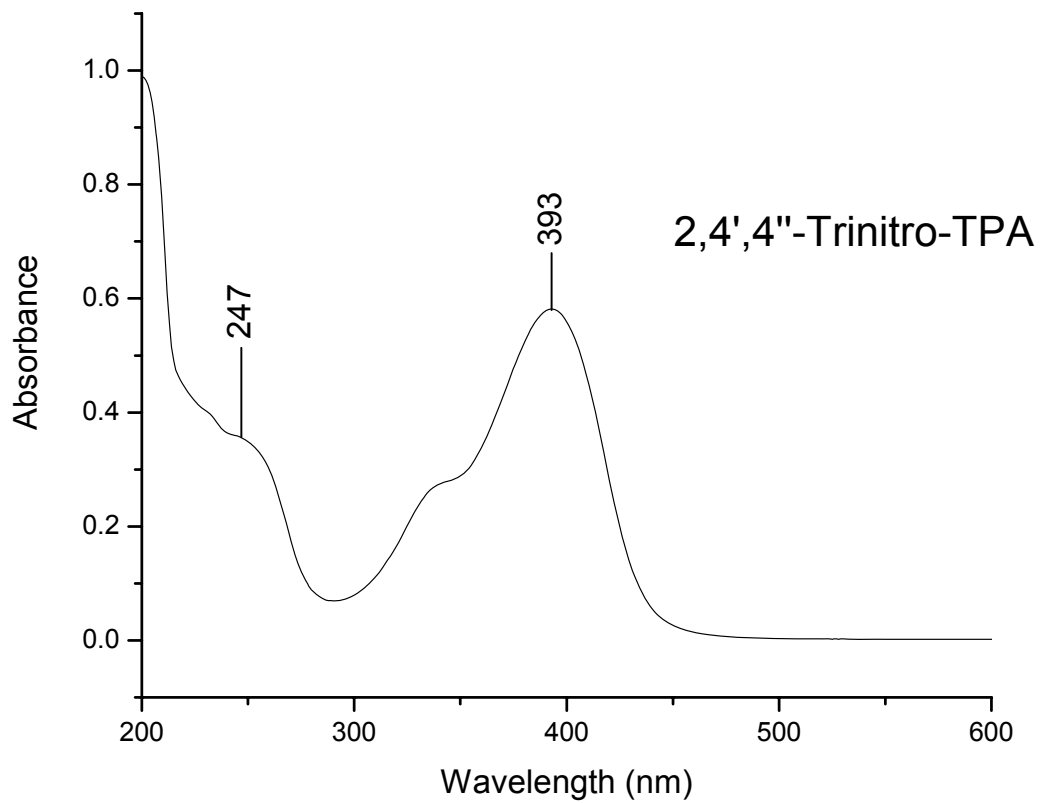
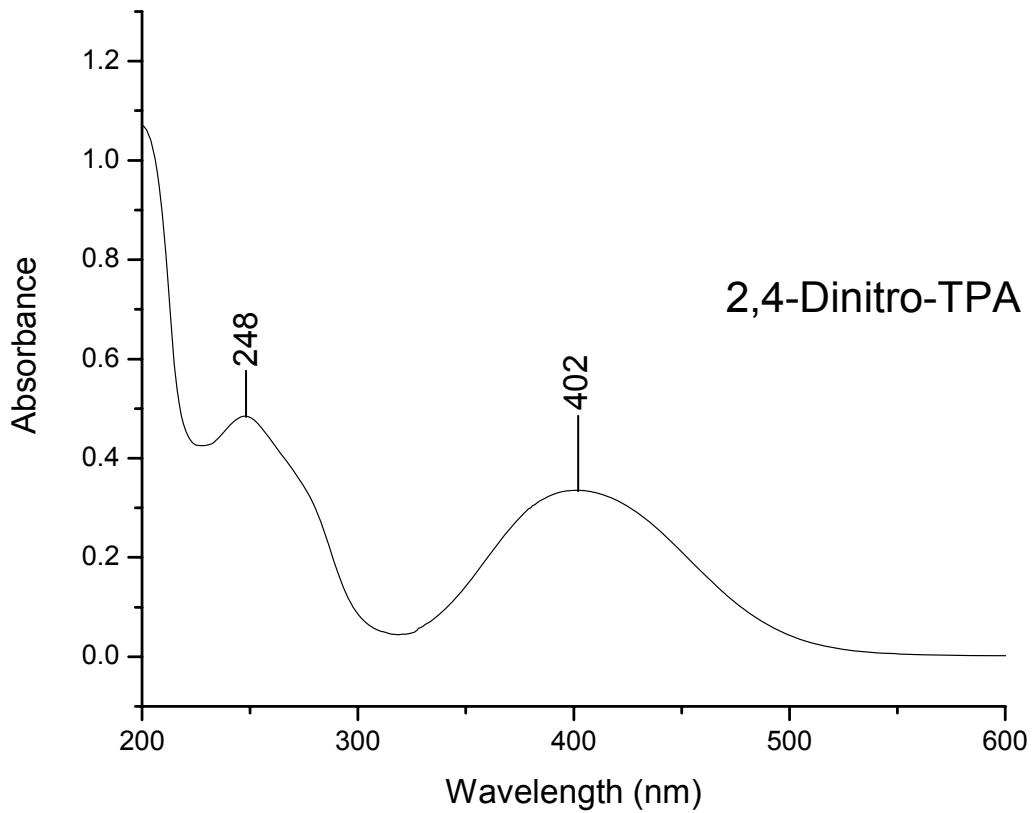
Spectres UV du TPA et ses dérivés nitro

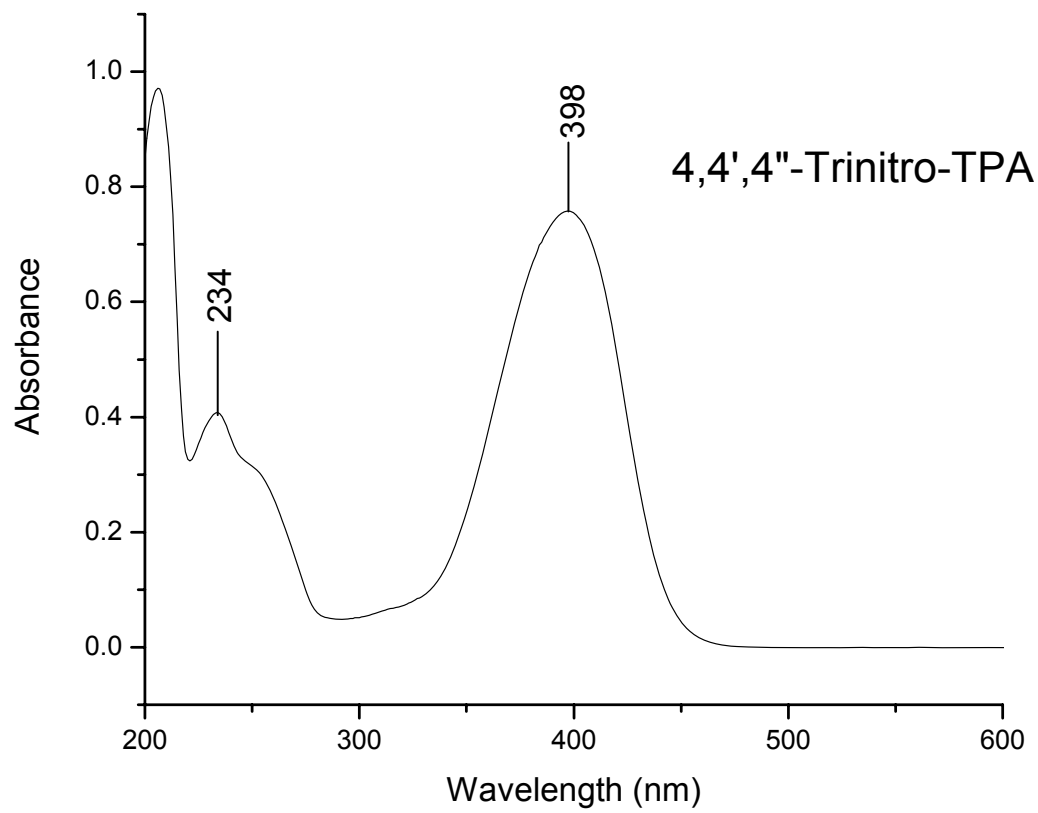
Tous ces spectres ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile.







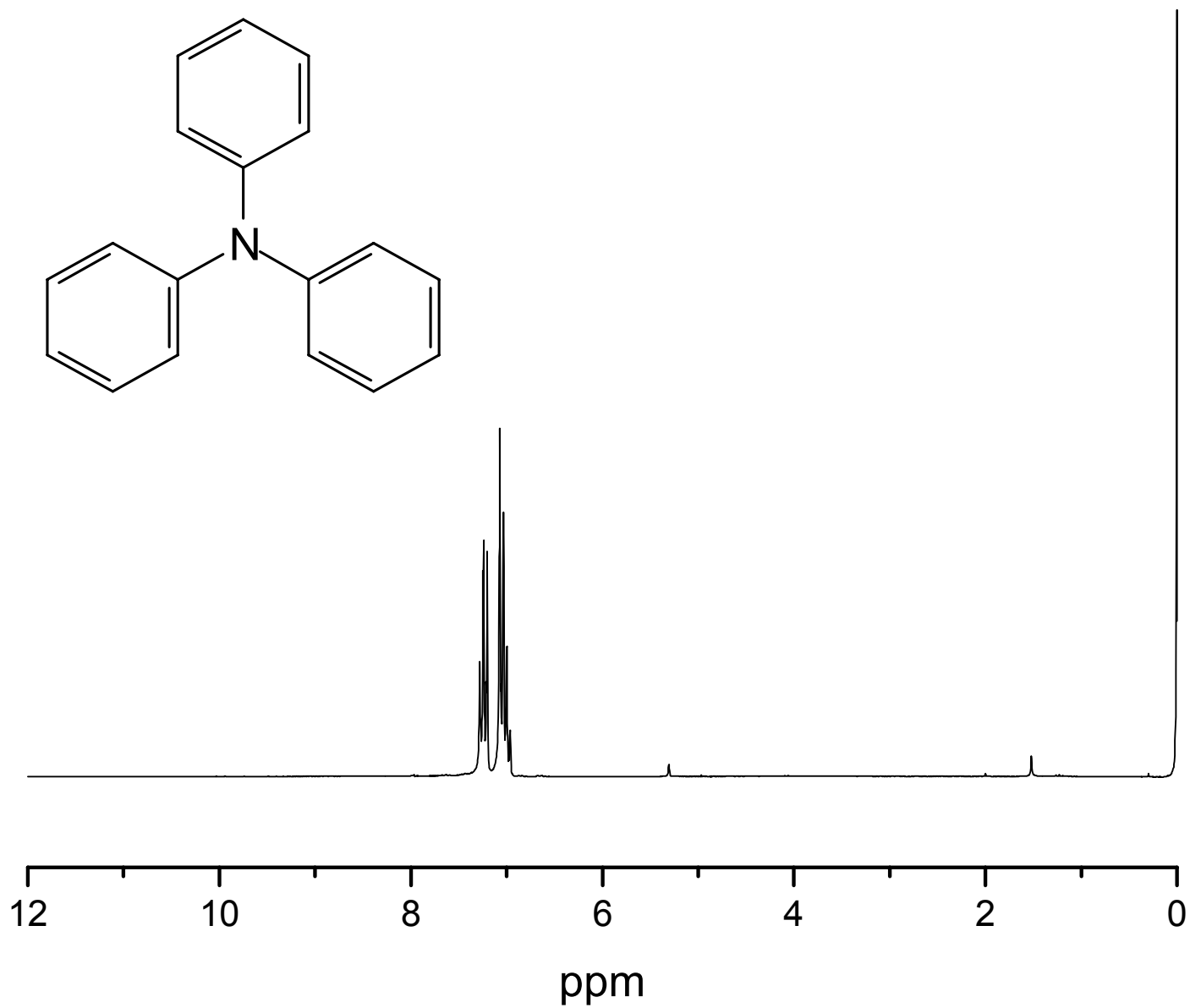
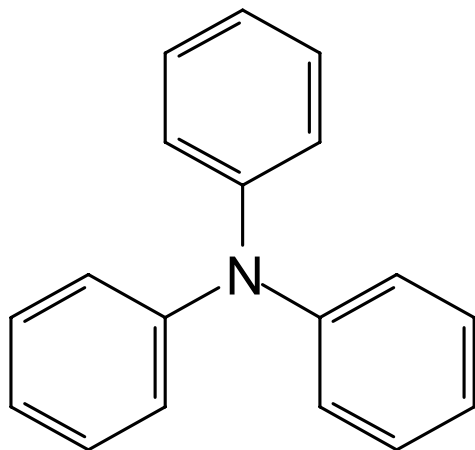


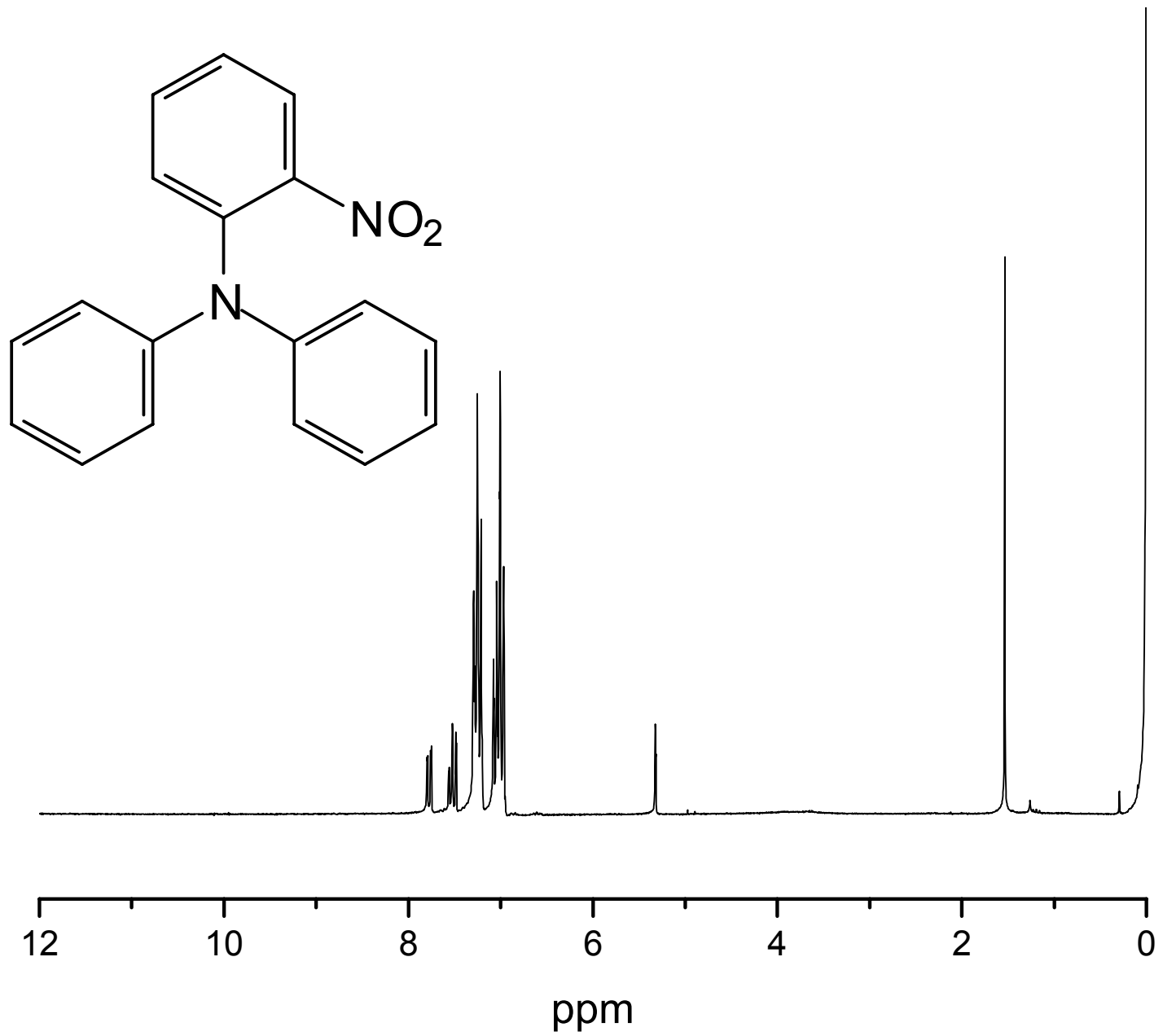


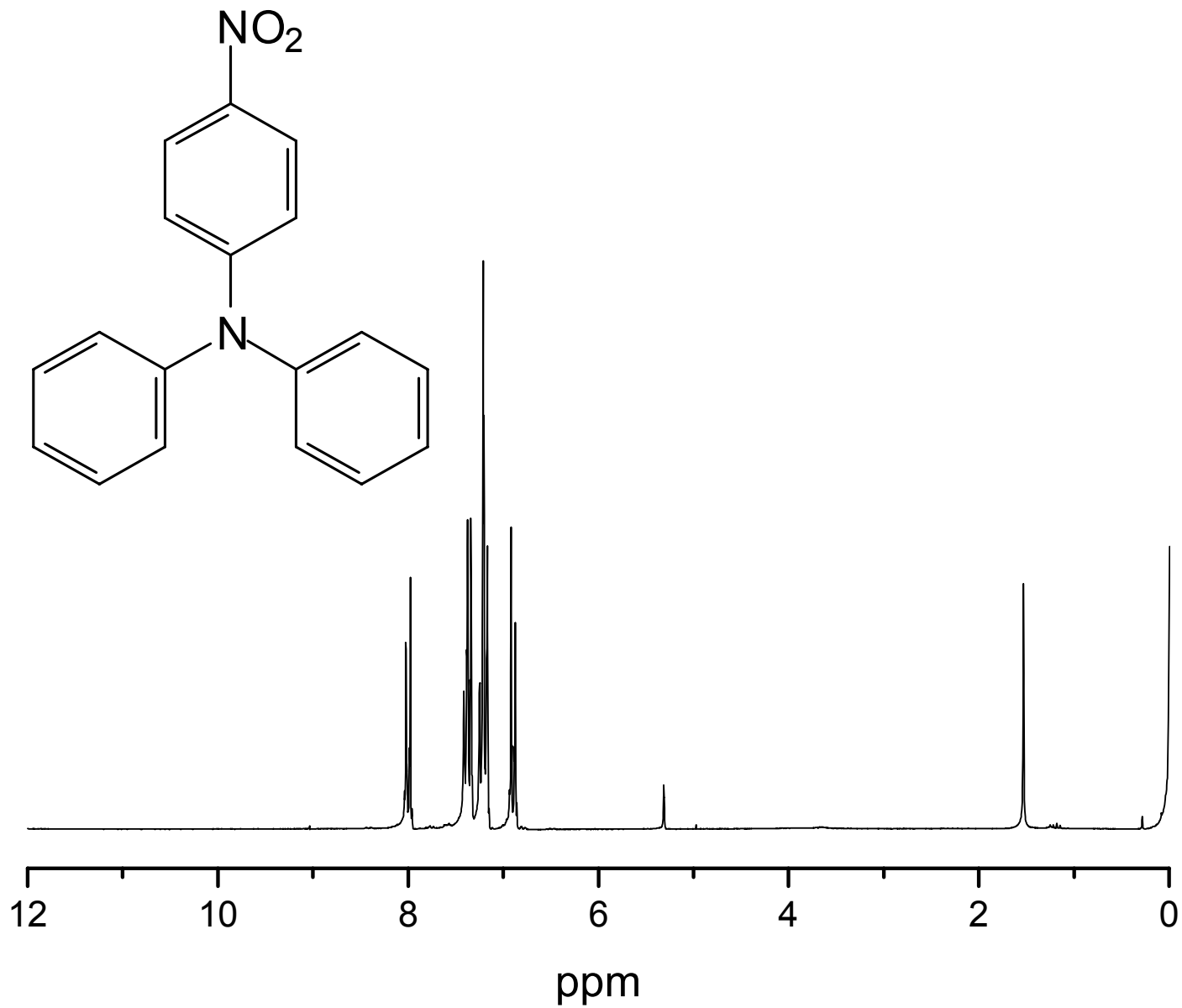
Spectres RMN du TPA et ses dérivés nitro

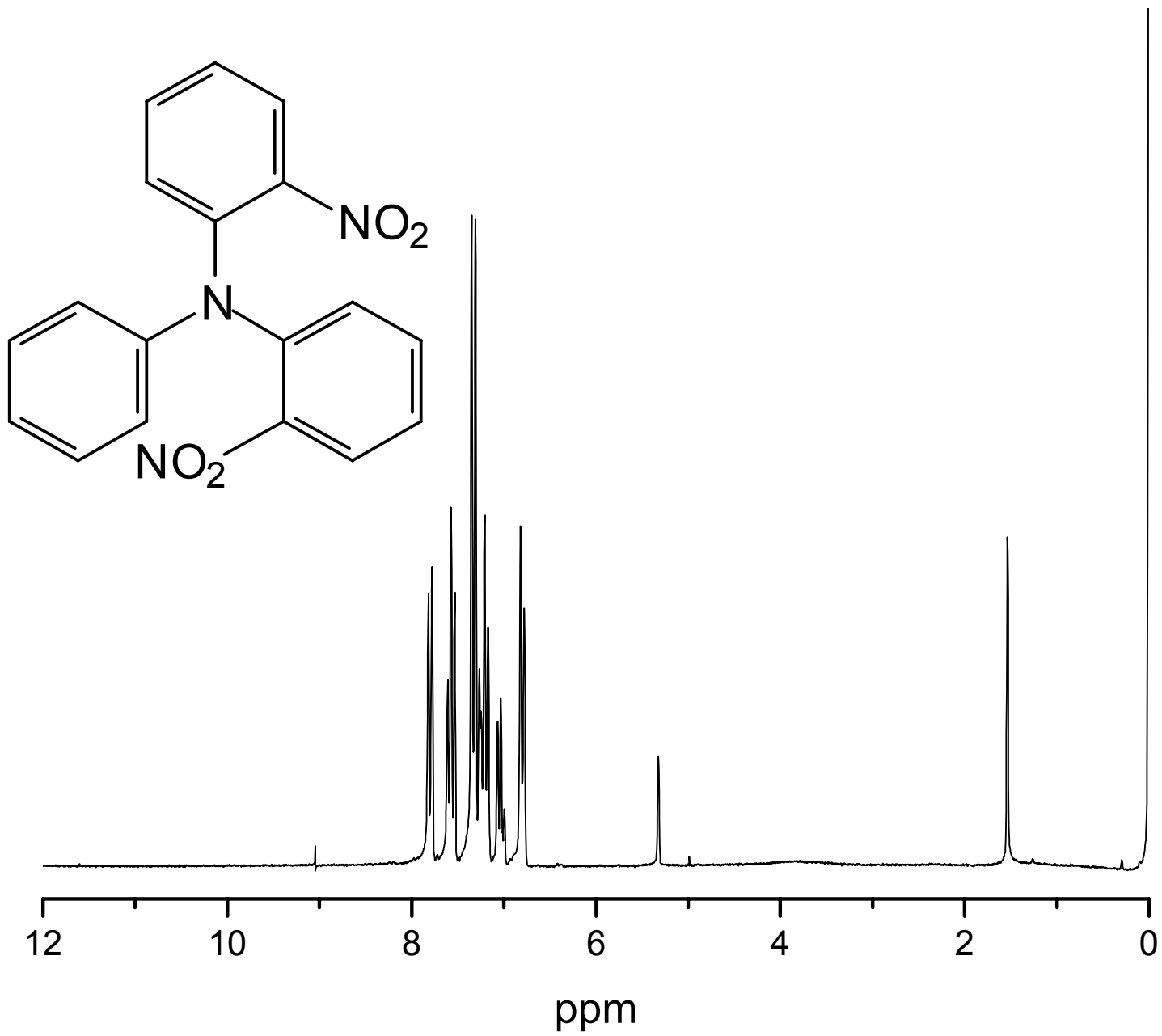
Tous les spectres ont été enregistrés dans le CD_2Cl_2

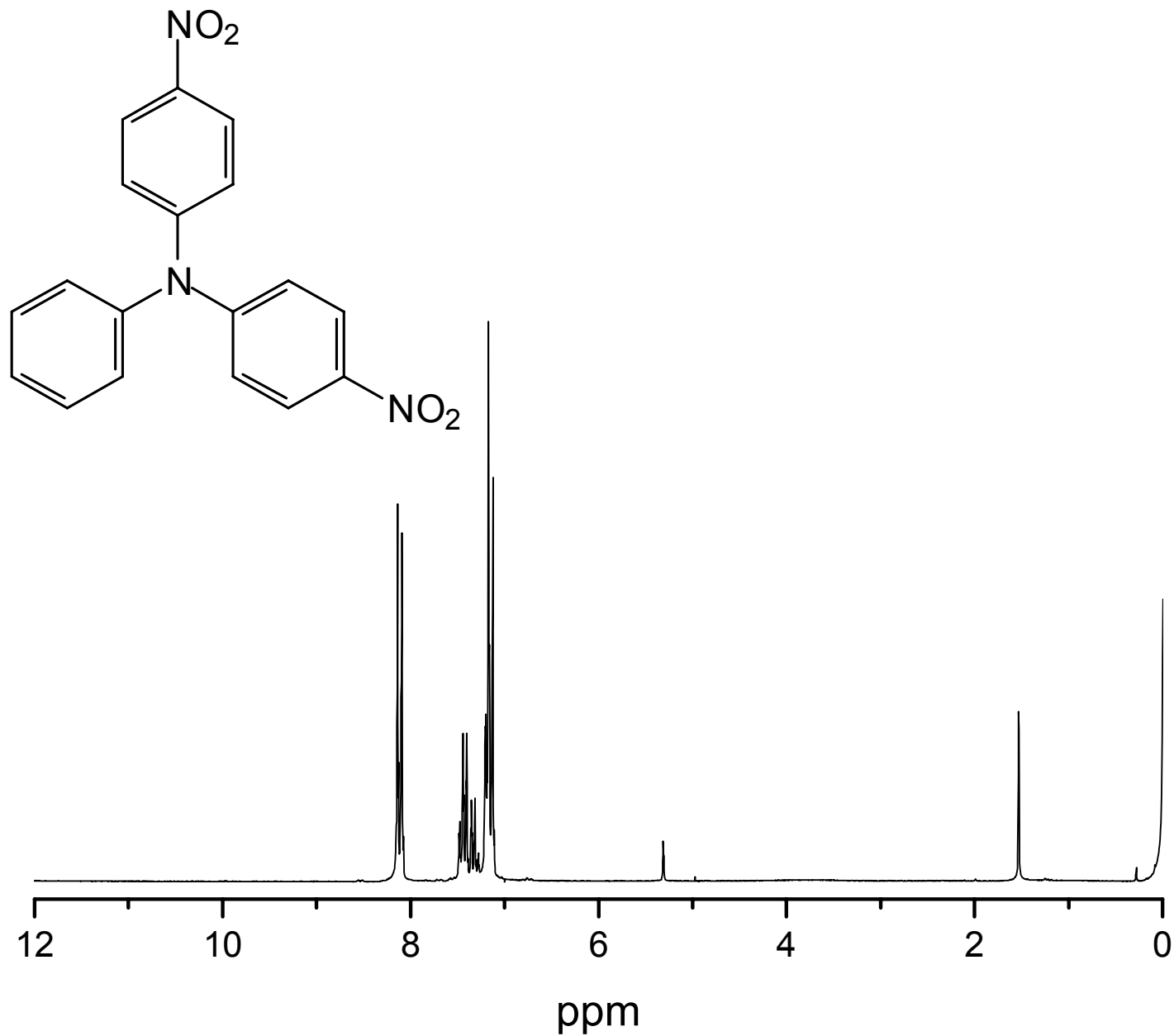
Les pics entre 5 et 6 ppm et ceux entre 0 et 2 ppm sont dus au solvant.

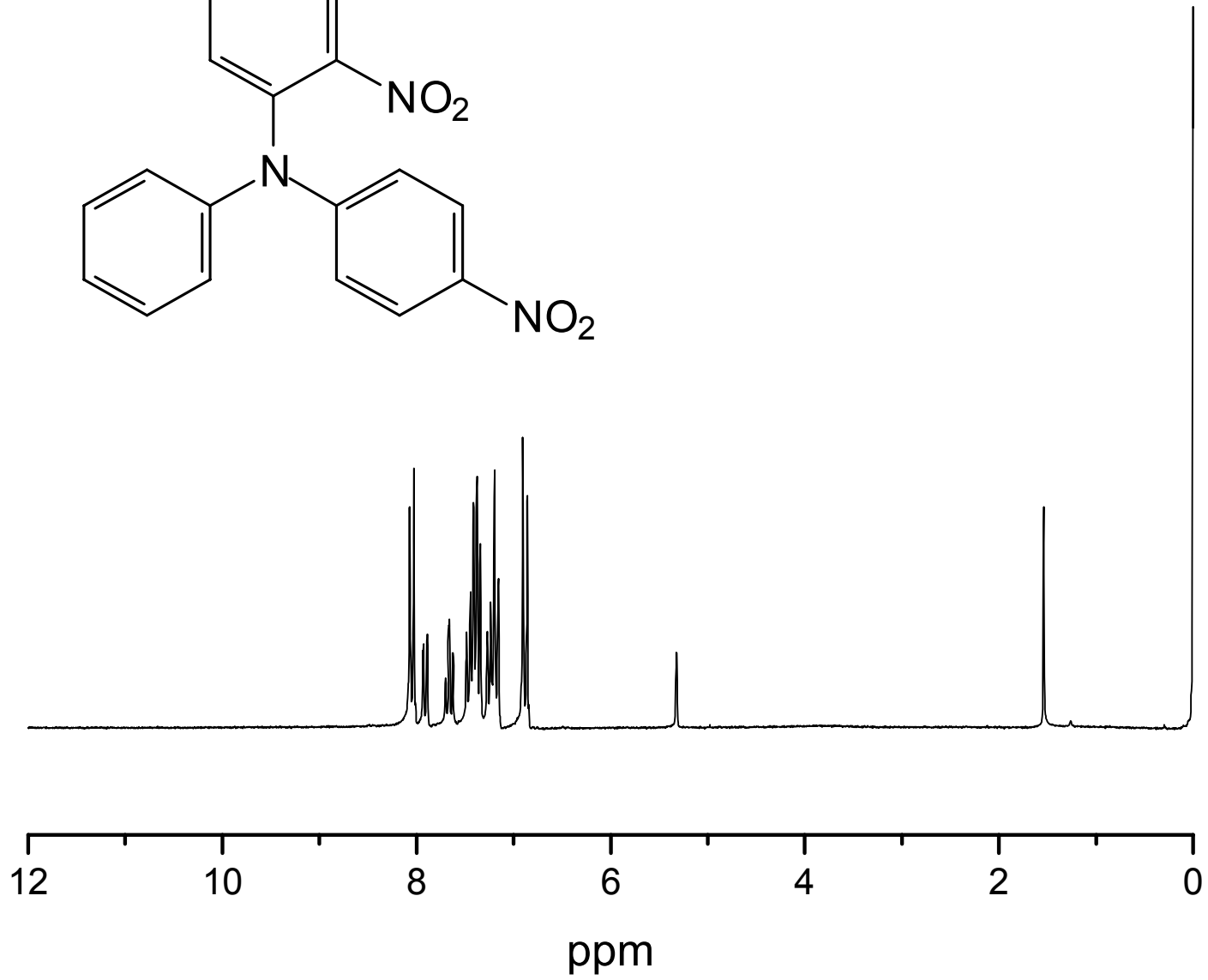
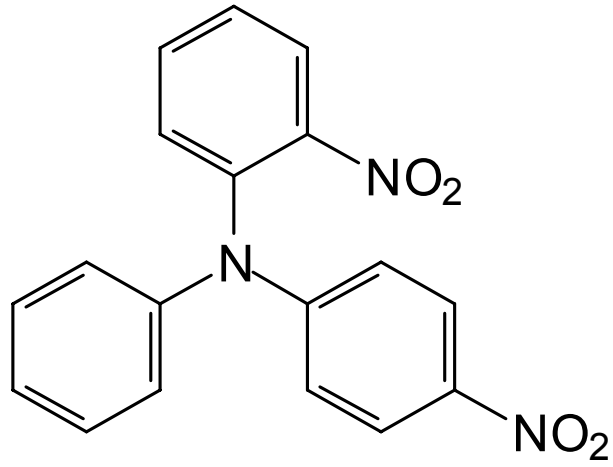


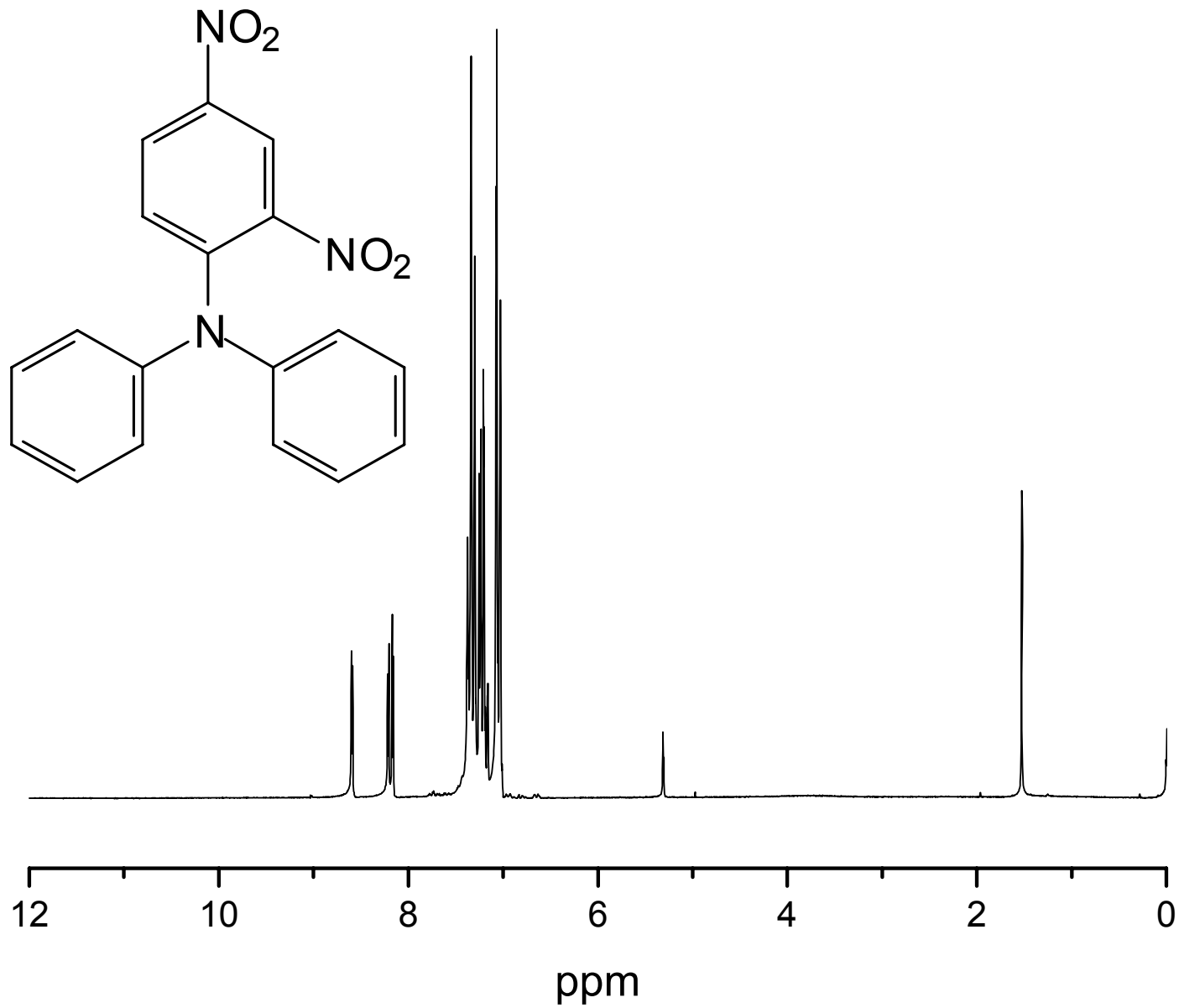


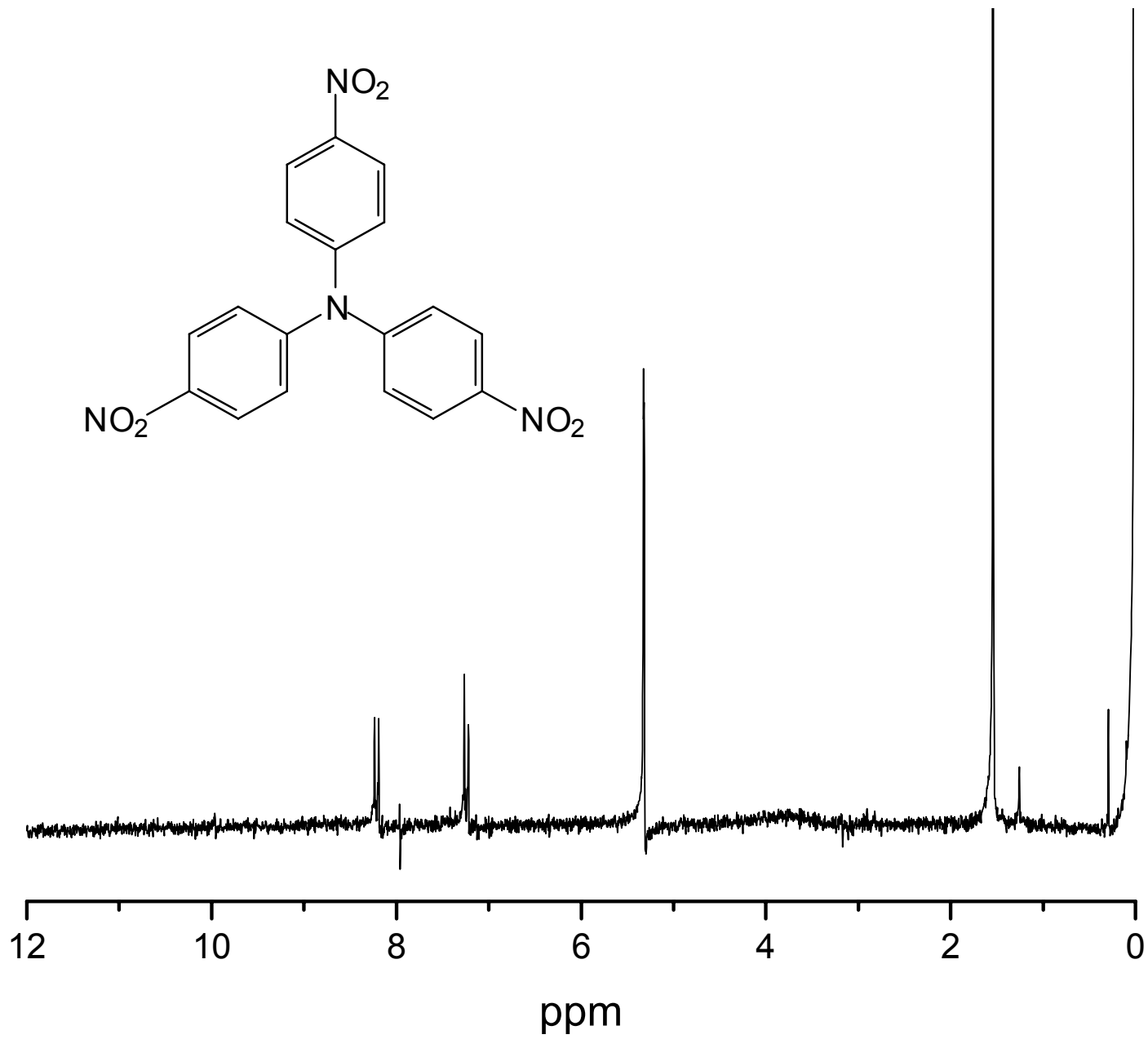


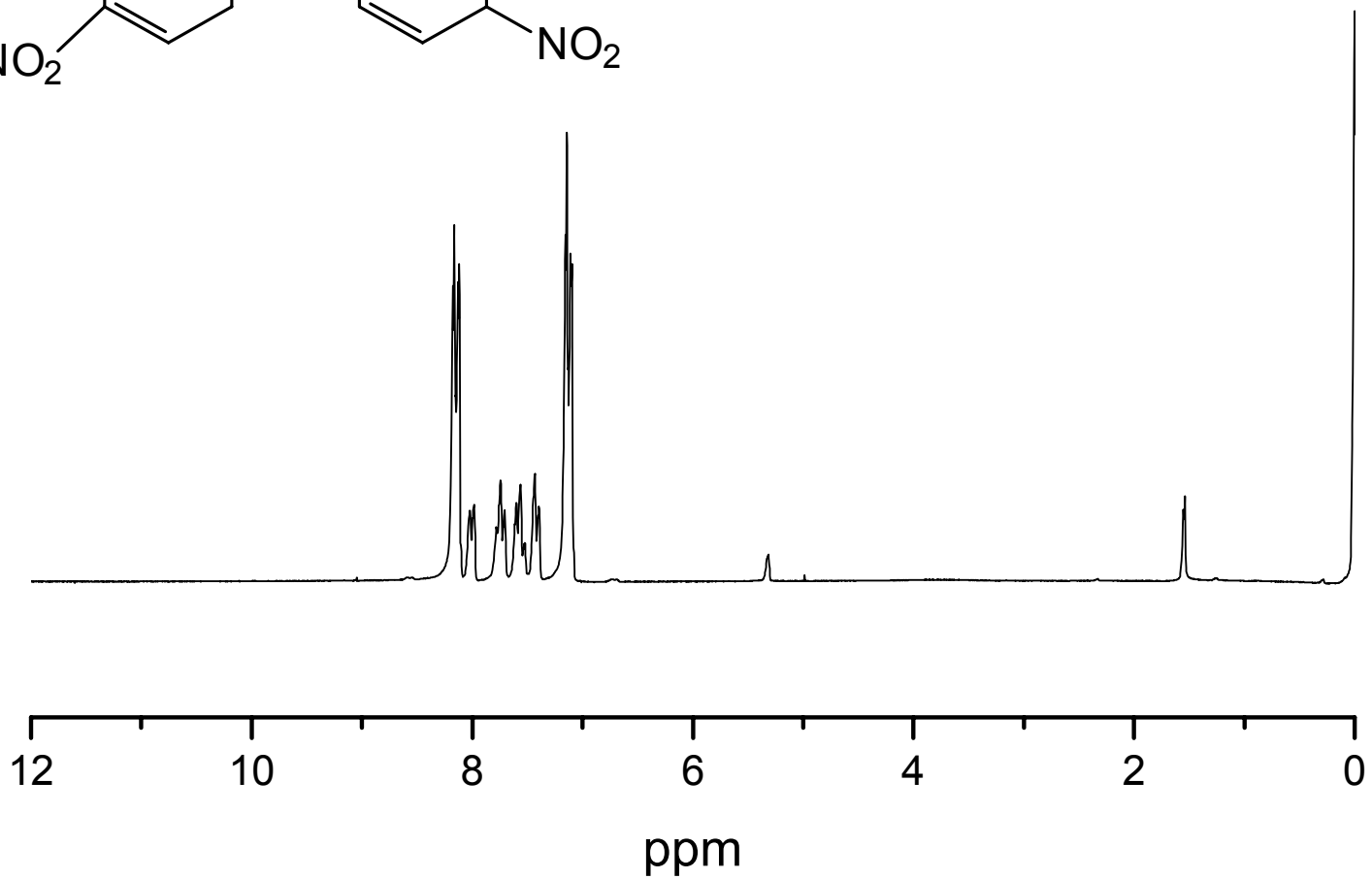
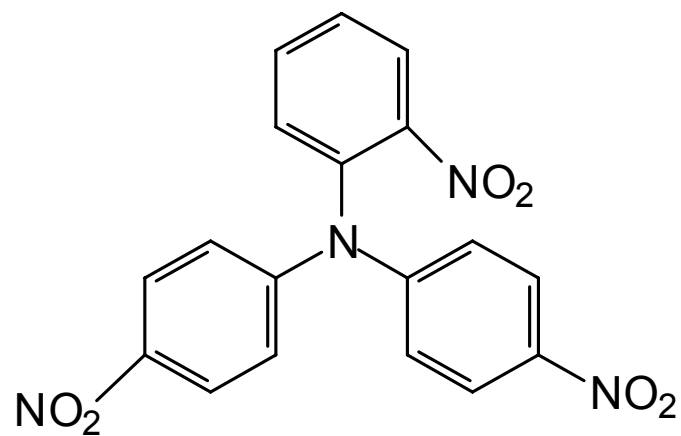












Liste symboles/abrég./acronymes/sigles

AK	Akardite
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
CH ₂ Cl ₂	Chlorure de méthylène
CID	Collision induced dissociation
DND	Departement of National defence
2,4-DNNMA	2,4-di-nitro-N-méthylaniline
DPA	Diphénylamine
EC	Ethylcentralite
FC	Forces canadiennes
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
IR	Infrarouge
MS	Spectrométrie de masse
NC	Nitrocellulose
NEA	N-éthylaniline
NENNA	N-éthyl-N-nitrosoaniline
NG	Nitroglycérine
2-NO ₂ -DPA	2-nitro-diphénylamine
4-NO ₂ -EC	4-nitro éthylcentralite
N-NO-DPA	N-nitroso-diphénylamine
N-NO-NMA	N-nitroso-N-méthylaniline
N-NO-2-NO ₂ -DPA	N-nitroso-2-nitro-diphénylamine

NMNA

N-méthyl-N-nitrosoaniline

p-NMA

Para-nitro-N-méthyle aniline

RMN

Résonnance magnétique nucléaire

TPA

Triphénylamine

UV

Ultraviolet

Liste de distribution

Interne

Directeur général
Bibliothèque des documents (3 copies)
L.-S. Lussier (auteur)
S. Désilets (auteur)
E. Bergeron (auteur)
H. Gagnon (auteur)
N. Gagnon (auteur)
H. Abou-Rachid
S. Villeneuve

Externe

Expro Technologies Inc
55, rue Masson
Valleyfield, QC
J6S 4V9
À l'attention de :
M. Daniel Lepage
Mme Marie-Josée Pinard

Dr. Stephan Wilker
WIWEB,
Großes Cent,
53913 Swisttal,
Germany

FICHE DE CONTRÔLE DU DOCUMENT

1. PROVENANCE (le nom et l'adresse) RDDC Valcartier 2459 Pie XI nord Val-Bélair, QC G3J15	2. COTE DE SÉCURITÉ (y compris les notices d'avertissement, s'il y a lieu) Sans Classification	
3. TITRE (Indiquer la cote de sécurité au moyen de l'abréviation (S, C, R ou U) mise entre parenthèses, immédiatement après le titre.) Étude de la nitration du triphénylamine Application à la stabilité chimique des compositions énergétiques (U)		
4. AUTEURS (Nom de famille, prénom et initiales. Indiquer les grades militaires, ex.: Bleu, Maj. Louis E.) L.S.Lussier, S.Désilets, E.Bergeron, H.Gagnon et N.Gagnon		
5. DATE DE PUBLICATION DU DOCUMENT (mois et année) Octobre 2005	6a. NOMBRE DE PAGES 60	6b. NOMBRE DE REFERENCES 15
7. DESCRIPTION DU DOCUMENT (La catégorie du document, par exemple rapport, note technique ou memorandum. Indiquer les dates lorsque le rapport couvre une période définie.) Rapport		
8. PARRAIN (le nom et l'adresse) RDDC Valcartier 2459 Pie XI nord Val-Bélair, QC G3J15		
9a. NUMÉRO DU PROJET OU DE LA SUBVENTION (Spécifier si c'est un projet ou une subvention) WBE 12 nr	9b. NUMÉRO DE CONTRAT	
10a. NUMÉRO DU DOCUMENT DE L'ORGANISME EXPÉDITEUR TR 2004-333	10b. AUTRES NUMÉROS DU DOCUMENT N/A	
11. ACCÈS AU DOCUMENT (Toutes les restrictions concernant une diffusion plus ample du document, autres que celles inhérentes à la cote de sécurité.) <input checked="" type="checkbox"/> Diffusion illimitée <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux entrepreneurs des pays suivants (spécifier) <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux entrepreneurs canadiens (avec une justification) <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux organismes gouvernementaux (avec une justification) <input type="checkbox"/> Diffusion limitée aux ministères de la Défense <input type="checkbox"/> Autres		
12. ANNONCE DU DOCUMENT (Toutes les restrictions à l'annonce bibliographique de ce document. Cela correspond, en principe, aux données d'accès au document (11). Lorsqu'une diffusion supplémentaire (à d'autres organismes que ceux précisés à la case 11) est possible, on pourra élargir le cercle de diffusion de l'annonce.)		

SANS CLASSIFICATION

COTE DE LA SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

13. SOMMAIRE (Un résumé clair et concis du document. Les renseignements peuvent aussi figurer ailleurs dans le document. Il est souhaitable que le sommaire des documents classifiés soit non classifié. Il faut inscrire au commencement de chaque paragraphe du sommaire la cote de sécurité applicable aux renseignements qui s'y trouvent, à moins que le document lui-même soit non classifié. Se servir des lettres suivantes: (S), (C), (R) ou (U). Il n'est pas nécessaire de fournir ici des sommaires dans les deux langues officielles à moins que le document soit bilingue.)

Les produits couramment utilisés pour stabiliser les munitions utilisées par les Forces Canadiennes produisent des dérivés qui sont ou du moins sont fortement suspectés, carcinogènes. Le triphénylamine (TPA) est vu comme un candidat plausible de remplacement pour les nouveaux matériaux énergétiques moins toxiques qui pourraient dans un avenir rapproché être utilisés dans des munitions dites vertes. Le présent rapport discute des travaux effectués se doter des outils nécessaires pour pousser plus à fond les études sur le TPA comme stabilisant de rechange. Les dérivés les plus plausibles d'être formés, durant le vieillissement des compositions énergétiques stabilisées avec le TPA, ont été identifiés avec une méthode expérimentale, simple, sécuritaire et peu coûteuse. Par la suite, ces dérivés ont été synthétisés et caractérisés en terme de leur apparence et leur point de fusion. Finalement, des banques de données contenant les spectres UV, IR et RMN du TPA et de ces dérivés, les plus pertinents, ont été construites.

The products currently used as stabilizers of the munitions used by the Canadian Forces produce derivatives that are, or at least are strongly suspected to be, carcinogenic. The triphenylamine (TPA) is a possible candidate to be used as a replacement stabilizer for new less toxic energetic materials that could be used in the future green munitions. This report discuss the works that have been undertaken in order to endow the needed tolls to push forward the studies on TPA as a replacement stabilizer. The derivatives that are the most plausible to be produced during the ageing of energetic materials stabilized with TPA, were identified by using a simple, safe and inexpensive experimental method. Afterward, these derivatives were synthesized and characterized in term of their appearance and melting point. Finally, data banks containing the UV, IR and NMR spectra were constructed.

14. MOTS-CLÉS, DESCRIPTEURS OU RENSEIGNEMENTS SPÉCIAUX (Expressions ou mots significatifs du point de vue technique, qui caractérisent un document et peuvent aider à le cataloguer. Il faut choisir des termes qui n'exigent pas de cote de sécurité. Des renseignements tels que le modèle de l'équipement, la marque de fabrique, le nom de code du projet militaire, la situation géographique, peuvent servir de mots-clés. Si possible, on doit choisir des mots-clés d'un thésaurus, par exemple le "Thesaurus of Engineering and Scientific Terms (TESTS)". Nommer ce thésaurus. Si l'on ne peut pas trouver de termes non classifiés, il faut indiquer la classification de chaque terme comme on le fait avec le titre.)

stabilizers, triphenylamine,service life, gun powder, rocket motor, cancer,carcinogenic

stabilisants, triphénylamine,durée de vie,poudre à canon, moteur fusée,cancer, carcinogène,

SANS CLASSIFICATION

COTE DE SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

Defence R&D Canada

Canada's leader in defence
and national security R&D

R & D pour la défense Canada

Chef de file au Canada en R & D
pour la défense et la sécurité nationale



WWW.drdc-rddc.gc.ca