

EFFET DES RADIATIONS GAMMA, DES ÉLECTRONS ET DES NEUTRONS SUR LA NITROCELLULOSE

Kathleen M. Heppell-Masys
M.Ing.

Département de chimie et génie chimique
Collège militaire royal du Canada / Royal Military College of Canada
P.O. Box 17000 ; Station FORCES
Kingston, Ontario, K7K 7B4
Superviseurs : Dr. H.W. Bonin and Dr. V.T. Bui

RÉSUMÉ

La nitrocellulose de haute teneur en azote est une composante explosive des propergols. Au-delà de sa durée normale utile, ses propriétés de sûreté se détériorent la rendant instable à la manipulation. L'irradiation peut neutraliser et convertir les stocks d'explosifs à base de nitrocellulose âgée et instable en une nitrocellulose moins nitrée, hors de la zone explosive. L'effet des radiations gamma, des neutrons thermiques et des électrons sur la nitrocellulose mouillée a été étudié en utilisant le réacteur nucléaire SLOWPOKE-2 du Collège militaire royal du Canada. Quatre types de nitrocellulose mouillée à 30% contenant différents taux d'azote furent utilisés, soient 12.11 % N, 12.60 % N, 13.11 % N et 13.22 % N. Ces échantillons de 0.3 gramme encapsulés ont été exposés aux radiations dans la piscine du réacteur SLOWPOKE-2 pour des périodes de temps variant entre 15 minutes et 10 heures.

L'analyse de l'effet des radiations a été réalisée en plaçant d'abord la nitrocellulose en solution dans le tétrahydrofurane (THF), puis avec l'utilisation de la chromatographie par perméation de gel (CPG) et de la spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR). Les résultats par CPG ont démontré une diminution des masses moléculaires moyennes en nombre et en poids de la nitrocellulose ainsi que l'augmentation de la polymolécularité causées par les radiations indiquant la scission de la chaîne de la nitrocellulose. La spectroscopie FTIR permet, par l'intermédiaire des bandes d'absorption asymétriques et symétriques propres au groupement nitrate (à 1660 cm^{-1} et 1280 cm^{-1}), de déterminer son taux d'azote. Les résultats par FTIR ont démontré qu'il y a une diminution du taux d'azote avec seulement 15 minutes d'irradiation ($0.925 \times 10^4\text{ Gy}$) baissant à 4.5-5.0, 7.5, 5 et 5.1 % pour les nitrocelluloses de 13.22, 13.11, 12.6 et 12.11 % d'azote respectivement.

INTRODUCTION

Depuis sa découverte vers la fin du 19ième siècle, la nitrocellulose nitrée entre 12,2% et 13,8% de sa masse est utilisée dans les propergols à base simple ou à double base, mélangée avec la nitroglycérine sous forme gélatineuse ou même comme propergol composite. Ce polymère est surtout produit maintenant pour son utilisation dans certaines peintures, vernis de finition, films de dosimètre et filtres biologiques avec des taux d'azote moindres variant entre 10.8% et 12.1%. Elle peut atteindre un taux d'azote massique maximal de 14.14% de sa composition chimique maximisant ainsi son rendement énergétique. La nitrocellulose fait partie de la famille des esters de nitrate, car elle contient le groupe nitrate ($-\text{ONO}_2$) qui remplace le groupe hydroxyle ($-\text{OH}$) de la cellulose. La formule brute d'un motif correspond à $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-S}(\text{ONO}_2)_S$ où S est le degré de substitution du groupement NO_2 , ($0 < S \leq 3$). Les propriétés plastiques et lustrées de cette substance la rendent très attrayante, contrées cependant par un taux d'inflammabilité important [1]. Cette substance inorganique est insoluble dans l'eau et est très résistante à la dégradation naturelle.

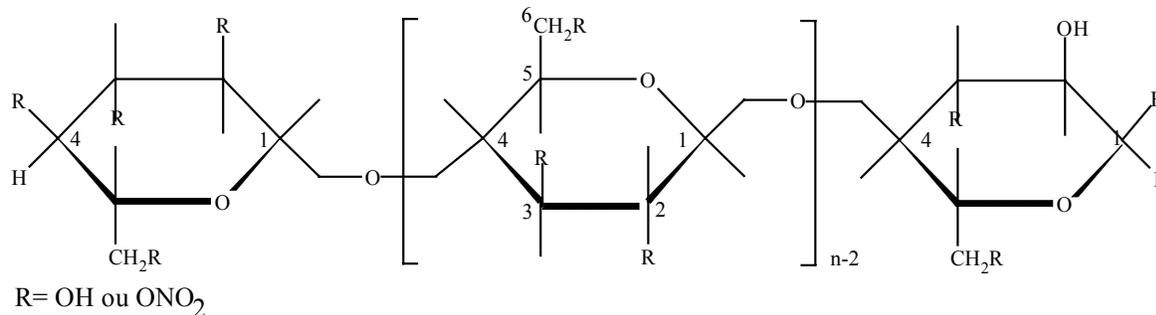


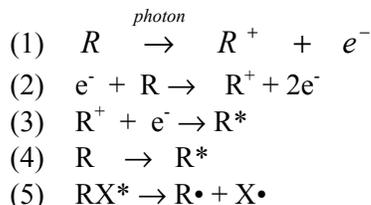
Figure 1 Molécule de nitrocellulose

Même si son utilisation comme explosif a beaucoup diminué, de nombreux dépôts de munitions regorgent de nitrocellulose vieillie et détériorée, de même que certains champs de tirs désuets où on peut retrouver la nitrocellulose non explosée et souvent mélangée à d'autres substances organiques ou inorganiques. Au fil du temps, le vieillissement de la nitrocellulose lui cause des problèmes d'instabilité occasionnant la perte de ses qualités comme explosifs incluant la fiabilité et la sûreté, propriétés essentielles d'un explosif. La combustion en plein air reste la méthode la plus courante et la moins dispendieuse pour détruire les stocks de nitrocellulose vieillie; il n'en demeure pas moins que cette pratique émet des substances toxiques telles les oxydes d'azote et de carbone. Plusieurs études chimiques [2,3] et biologiques [4,5] ont été effectuées afin de considérer d'autres approches que la combustion en plein air pour solutionner le problème du vieillissement de cette substance.

L'objectif de cette recherche est d'étudier une autre approche possible à la dégradation tout en recherchant une diminution du degré de nitration désiré pour possiblement recycler la nitrocellulose à d'autres usages. Il s'agit de l'exposer aux rayons gamma, neutrons thermiques et particules dans la piscine du réacteur nucléaire SLOWPOKE-2, de mesurer les changements de la teneur d'azote avec l'utilisation de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et d'évaluer les changements de masses moléculaires moyennes en poids et en nombre du polymère avec la chromatographie par perméation de gel.

THÉORIE

L'irradiation par des particules de haute énergie est une méthode qui s'applique bien à l'initiation de réactions chimiques par les radicaux libres et par le mécanisme de l'ionisation. L'effet des radiations sur les polymères dépend initialement de la quantité d'énergie déposée plutôt que de la nature des photons ou des particules ionisantes. La scission peut être créée dans la chaîne principale ou dans les chaînes des groupes substituants menant à la production de différents radicaux. Ces derniers peuvent réagir soit par recombinaison ou par disproportion. Les particules chargées telles que les particules- α et les électrons rapides interagissent avec la matière par trois processus principaux, soient: l'émission de radiation bremsstrahlung, les collisions inélastiques et les collisions élastiques. Les probabilités de ces processus dépendront de l'énergie des particules incidentes, mais aussi de la nature du matériau à travers lequel elles passent. Les neutrons induisent l'ionisation indirectement par leurs collisions avec le noyau atomique qui est bousculé, dégageant ainsi des électrons. [6] Le mécanisme suivant représente de façon générale l'absorption d'un photon.



Une cascade extrêmement rapide de réactions se produit avec l'absorption d'un photon [7]. L'éjection d'un électron de haute énergie (1) provoque l'ionisation de d'autres molécules, produisant ainsi d'autres ions et électrons (2). Les ions positifs se combinent rapidement avec les électrons par l'attraction de Coulomb afin de produire une molécule excitée (3). De plus, un transfert d'énergie plus faible peut être insuffisant à la production d'ions, et produire plutôt une molécule excitée (4). Ce sont les radicaux formés (5) à partir des spécimens primaires qui sont grandement responsables des changements chimiques et qui dominent les réactions chimiques induites par la radiation

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Quatre types de nitrocellulose de 12.11%, 12.6%, 13.11% et 13.22% d'azote sous forme de poudre mouillée avec 30% d'eau sont capsulés en quantité de 0.3 g chacun, puis soumis à des doses de radiations variant entre 0.925×10^4 et 37×10^4 Gy au site de l'élévateur dans la piscine du réacteur SLOWPOKE-2 à une demi-puissance de 10 kW, et à un flux de neutrons thermiques maximum de 5×10^{11} n·cm⁻²·s⁻¹. À ce site, le flux de neutrons thermiques (ϕ_{th}) est de 5.57×10^{10} n·cm⁻²·s⁻¹ et le taux de dose totale calculé est de 3.7×10^4 Gy·h⁻¹ avec une erreur de ± 40 %. Malgré que l'erreur sur le taux de dose soit bien grande, l'erreur sur la fluctuation du flux du réacteur est de 0.5%. Ceci indique que la répétition de doses est fiable même si l'incertitude sur la dose est grande. La dose reçue, selon Lamarre [8], au site de l'élévateur, provient des électrons (86%), des protons (2.7%), des rayons gamma (7%) et des neutrons (1.4 %). La prépondérance de la contribution des électrons énergétiques provient de ce que ces électrons libres sont le résultat des interactions primaires et secondaires des autres particules présentes.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les bandes infrarouges d'intérêt de la nitrocellulose absorbent dans les domaines de 1680 à 1620 cm⁻¹ correspondant à la vibration asymétrique du groupe nitraté, et de 1287 à 1267 cm⁻¹ correspondant à la vibration symétrique du groupe nitraté de la nitrocellulose [9]. La bande d'absorption à 840 cm⁻¹ correspond à l'étirement $\delta(\text{O-N-O})$ [10] qui est couplée aux bandes 1660 cm⁻¹ et 1280 cm⁻¹. L'agrandissement des bandes des spectres de quatre types de nitrocellulose aux concentrations de 0.5% (pourcentage massique) en THF à la [Figure 2](#) permet de bien distinguer les différences qualitatives de ces spectres.

On constate par la superposition de ces spectres que la largeur des domaines d'intérêt est la même pour les 4 types de nitrocellulose et que l'absorption se fait généralement aux mêmes bandes. Les formes de la bande de 1680 à 1620 cm⁻¹ diffèrent entre elles au niveau du sommet où plus d'un sommet est présent, suggérant ainsi qu'il y a plus d'une bande d'absorption dans la bande d'absorption asymétrique et d'intensités différentes. La séparation (split) dans la bande d'absorption asymétrique, telle qu'observée à la [Figure 2.a](#), a été examinée par Saunders. Il explique que l'écart croissant entre la hauteur des sommets d'une même nitrocellulose selon le taux d'azote, tel que montré à la [Figure 2.a](#), est relié à l'interaction stérique des groupes nitrates secondaires aux positions C₂ et C₃ lorsque la nitrocellulose est dissoute dans un solvant polaire.

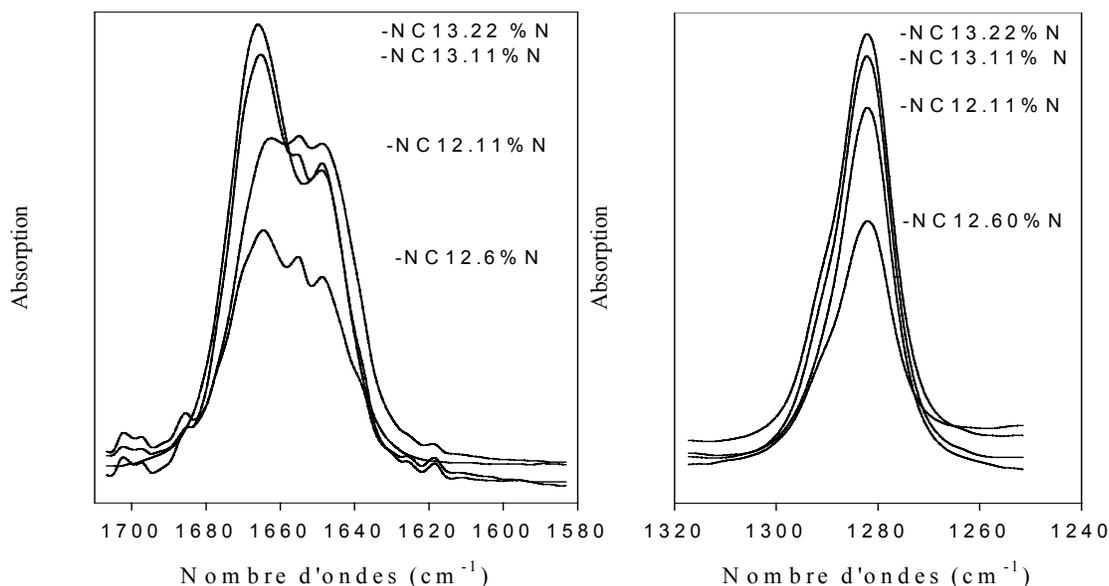


Figure 2. Agrandissement des spectres IR de 4 types de nitrocellulose
Fig. 2a: figure de gauche: étirement asymétrique du groupe NO₂,
Fig. 2b: figure de droite: étirement symétrique du groupe NO₂.

On constate par la superposition de ces spectres que la largeur des domaines d'intérêt est la même pour les 4 types de nitrocellulose et que l'absorption se fait généralement aux mêmes bandes. Les formes de la bande de 1680 à 1620 cm⁻¹ diffèrent entre elles au niveau du sommet où plus d'un sommet est présent, suggérant ainsi qu'il y a plus d'une bande d'absorption dans la bande d'absorption asymétrique et d'intensités différentes. La séparation (split) dans la bande d'absorption asymétrique, telle qu'observée à la [Figure 2.a](#), a été examinée par Saunders. Il explique que l'écart croissant entre la hauteur des sommets d'une même nitrocellulose selon le taux d'azote, tel que montré à la [Figure 2.a](#), est relié à l'interaction stérique des groupes nitrates secondaires aux positions C₂ et C₃ lorsque la nitrocellulose est dissoute dans un solvant polaire.

Selon Saunders [11], les groupes nitrates secondaires des sites C₂ ou C₃ des unités anhydroglucose absorbent à 1639 cm⁻¹, soit le sommet le plus à droite de la [Figure 2.a](#). Le groupe nitraté primaire à C₆ absorbe à 1651 cm⁻¹. Selon la [Figure 2.b](#), la forme de la bande d'absorption de vibration asymétrique des groupes nitrates à 1280 cm⁻¹ est identique dans le cas des quatre types de NC. Les intensités de ces bandes mesurées par soit la hauteur ou par l'aire sous la courbe sont directement proportionnelles à la présence relative d'azote dans la nitrocellulose, sauf pour le type de NC 12.11% N qui indique des proportions d'azote plus élevées que la NC 12.6% N. Ce fait est très surprenant, car la technique de Levitsky et Norwitz [12] implique que l'aire sous la courbe pour une même concentration de NC en THF à la fréquence 1660 cm⁻¹ augmente avec le taux d'azote de la nitrocellulose en solution pour tous les types de nitrocellulose de taux d'azote plus grands que 12%. Cependant, la forme de sa bande d'absorption asymétrique a un sommet très plat par rapport à ceux des autres bandes de NC indiquant ainsi que cette nitrocellulose a moins de groupes nitrates aux positions C₂ et C₃, confirmant ainsi que c'est bel et bien la NC 12.11%N.

Pour bien comparer les bandes d'intérêt des nitrocelluloses irradiées à différentes doses, la superposition des spectres telle que présentée aux [Figures 3](#) et [4](#) permet de noter certains changements causés par

l'irradiation. L'aire sous la courbe et la hauteur de la bande d'absorption asymétrique ont changé avec l'irradiation : elles ont diminué pour les types de nitrocellulose de 12.11% et de 13.22% d'azote. La comparaison des spectres à la bande 1280 cm^{-1} démontre aussi les mêmes changements d'intensité causés par l'irradiation. La forme de cette bande ne change pas, seule son intensité diminue avec l'irradiation.

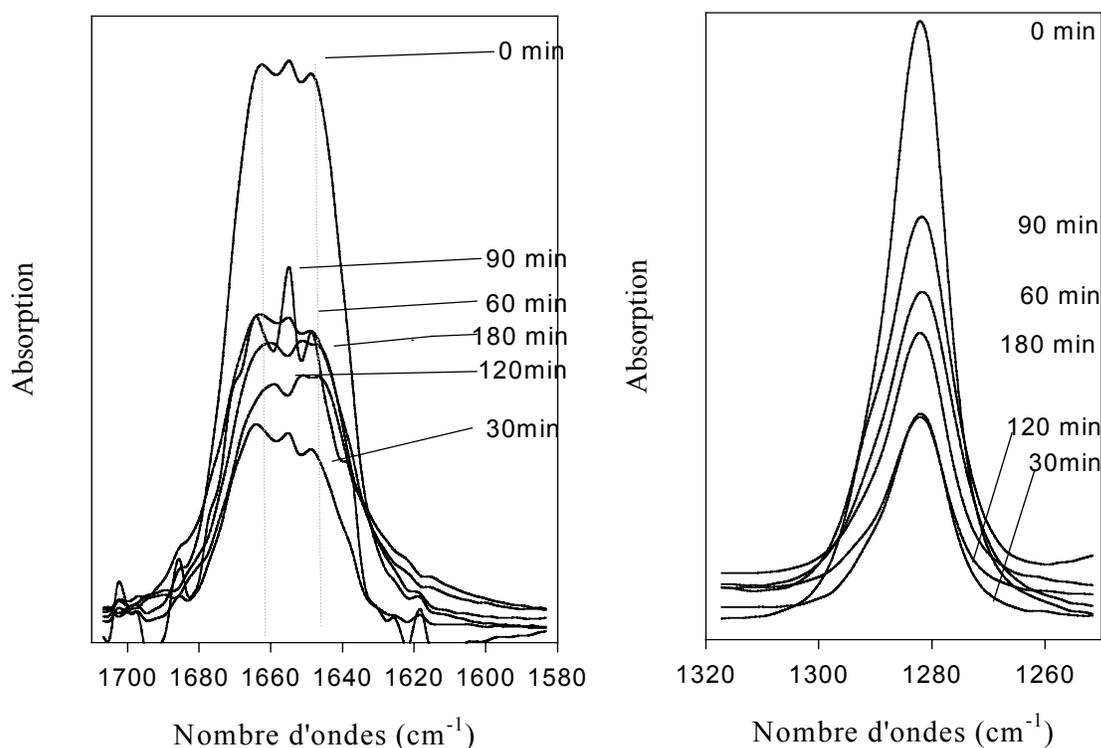


Figure 3 Spectres superposés NC 12.11% N pour différentes périodes d'irradiation (min)

Pour la nitrocellulose de 12.11% d'azote, l'allure de la bande de 1680 à 1620 cm^{-1} change à peine, cependant pour la nitrocellulose de 13.22% d'azote, on peut remarquer que, pour les intensités plus faibles, le sommet de la bande devient plus plat, ressemblant un peu plus à la forme de la NC 12.11% N.

À l'aide d'une courbe d'étalonnage, on peut quantifier la concentration d'azote dans la nitrocellulose irradiée. Les changements possibles du taux d'azote de la nitrocellulose causés par l'irradiation ont ainsi été mesurés pour chaque spectre de nitrocellulose irradiée. Chaque spectre a été converti au préalable au mode d'absorption et quantifié avec la courbe d'étalonnage du même type. Les résultats suivants des [Figures 5.a](#) et [5.b](#) représentent les nouveaux taux d'azote mesurés. Les courbes débutent avec la nitrocellulose non irradiée, puis démontrent que son taux d'azote diminue aussitôt qu'on expose la nitrocellulose à la radiation. Ce comportement adhère bien avec l'observation des [Figures 3](#) et [4](#) où on voit très bien que les intensités (aire et hauteur) des courbes diminuent avec l'irradiation. En général, les quatre types de nitrocellulose démontrent ces mêmes comportements. Après une exposition à 0.925×10^4 Gy, soit 15 minutes d'irradiation, les nitrocelluloses de 13.22, 13.11, 12.6 et 12.11 % N voient la teneur en azote baisser à 4.5-5.0, 7.5, 5 et 5.1% respectivement. Après une exposition à 1.85×10^4 Gy, soit 30 minutes d'irradiation, leur teneur en azote s'abaisse encore à 3.0, 6.5 et 3.8 %, pour les nitrocelluloses de 13.22, 13.11 et 12.11% d'azote respectivement. De façon relative, toutes les nitrocelluloses ont vu leur taux d'azote atteindre un minimum avec une dose de 1.85×10^4 Gy, soit une irradiation de 30 minutes. En général, ces résultats indiquent qu'une dénitrification est possible et que c'est entre 15 et 60 minutes que

se trouve le minimum. Pour les quatre types de nitrocellulose, après 30 minutes d'irradiation, les teneurs en azote augmentent, atteignent un sommet, redescendent à nouveau pour finalement augmenter et se stabiliser après 11.1×10^4 Gy, correspondant à 180 minutes d'irradiation, très près de la teneur initiale.

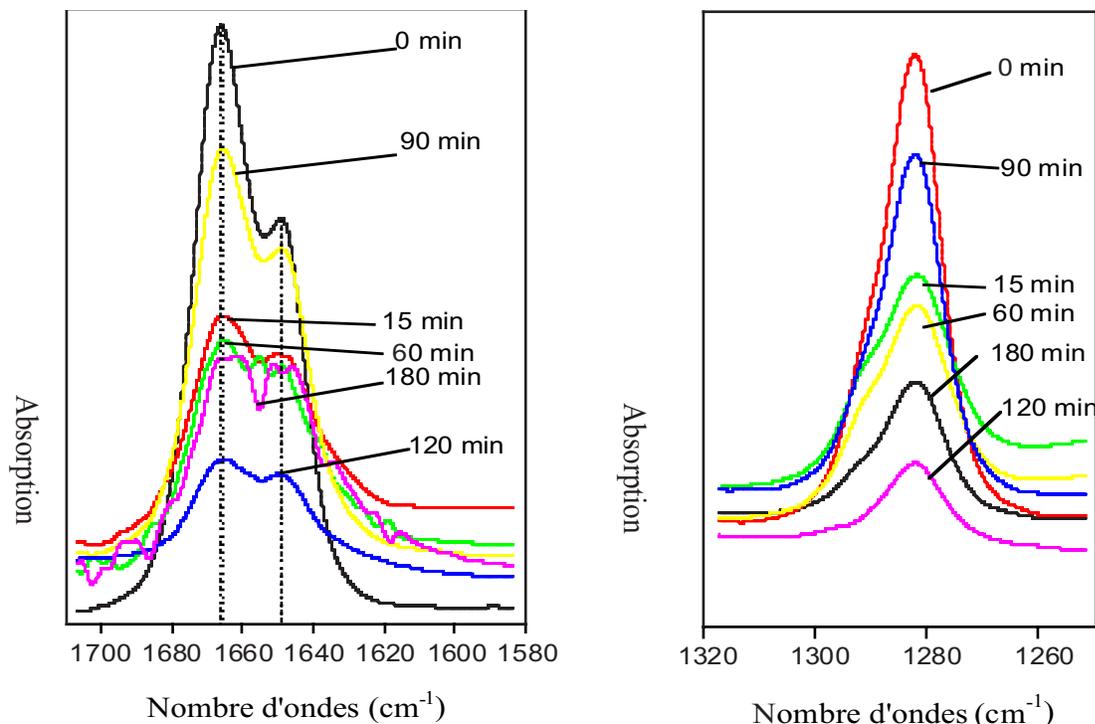


Figure 4 Spectres superposés NC 13.22% N pour différentes périodes d'irradiation (min)

À l'aide d'une courbe d'étalonnage, on peut quantifier la concentration d'azote dans la nitrocellulose irradiée. Les changements possibles du taux d'azote de la nitrocellulose causés par l'irradiation ont ainsi été mesurés pour chaque spectre de nitrocellulose irradiée. Chaque spectre a été converti au préalable au mode d'absorption et quantifié avec la courbe d'étalonnage du même type. Les résultats suivants des Figures 5.a et 5.b représentent les nouveaux taux d'azote mesurés. Les courbes débutent avec la nitrocellulose non irradiée, puis démontrent que son taux d'azote diminue aussitôt qu'on expose la nitrocellulose à la radiation. Ce comportement adhère bien avec l'observation des Figures 3 et 4 où on voit très bien que les intensités (aire et hauteur) des courbes diminuent avec l'irradiation. En général, les quatre types de nitrocellulose démontrent ces mêmes comportements. Après une exposition à 0.925×10^4 Gy, soit 15 minutes d'irradiation, les nitrocelluloses de 13.22, 13.11, 12.6 et 12.11 % N voient la teneur en azote baisser à 4.5-5.0, 7.5, 5 et 5.1% respectivement. Après une exposition à 1.85×10^4 Gy, soit 30 minutes d'irradiation, leur teneur en azote s'abaisse encore à 3.0, 6.5 et 3.8 %, pour les nitrocelluloses de 13.22, 13.11 et 12.11% d'azote respectivement. De façon relative, toutes les nitrocelluloses ont vu leur taux d'azote atteindre un minimum avec une dose de 1.85×10^4 Gy, soit une irradiation de 30 minutes. En général, ces résultats indiquent qu'une dénitrification est possible et que c'est entre 15 et 60 minutes que se trouve le minimum. Pour les quatre types de nitrocellulose, après 30 minutes d'irradiation, les teneurs en azote augmentent, atteignent un sommet, redescendent à nouveau pour finalement augmenter et se stabiliser après 11.1×10^4 Gy, correspondant à 180 minutes d'irradiation, très près de la teneur initiale.

Comme les 4 types de nitrocellulose démontrent le même comportement, l'irradiation de la nitrocellulose obéit à une cinétique avec des constantes de vitesses de réaction tout comme on l'observe pour les réactions chimiques thermiques. Ceci mène à plusieurs compétitions entre le réactif et les produits primaires, secondaires d'où les baisses et hausses des courbes des Figures 5.a et 5.b. [13]

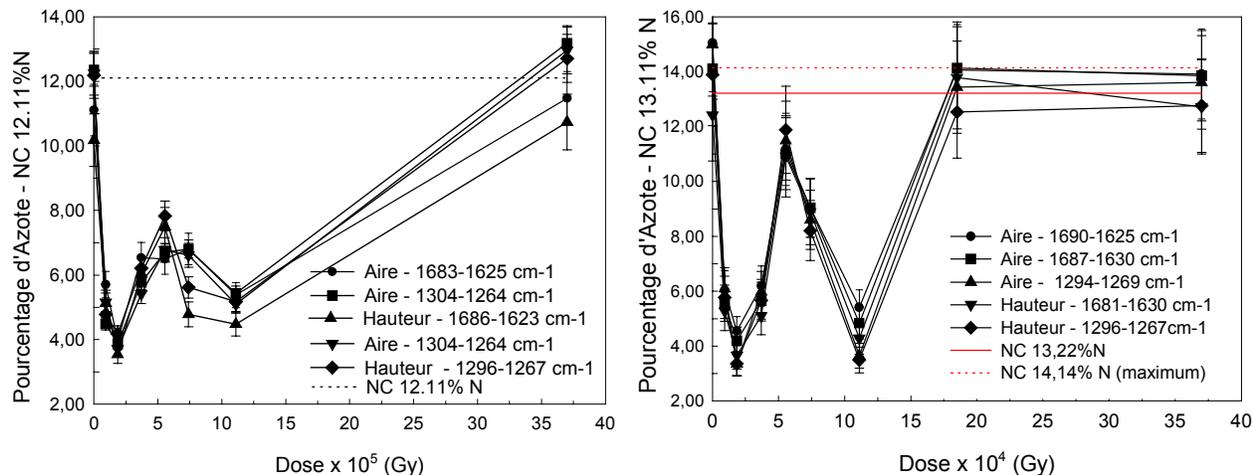


Figure 5 Taux d'azote mesurés après irradiation NC 12.11 % N NC 13.22 % N

La polymolécularité des nitrocelluloses, soient les rapports des deux valeurs (M_w / M_n), est montrée aux Figures 6.a et 6.b. Ces mesures s'accroissent d'abord puis subissent une baisse après un certain temps d'irradiation suggérant que les scissions de chaînes sont accompagnées de réticulation. On sait que les polysaccharides, tels que la cellulose et l'amidon, subissent une dégradation rapide en phase solide ou en solution. La scission aléatoire se produit au lien reliant les unités glucosiques. Il est aussi suggéré que le branchement des chaînes se produit causant ainsi la réticulation. Une variété de réactions chimiques prend place à d'autres sites, particulièrement au site du groupe hydroxyle (OH). Les radicaux hydroxyles et hydrogène sont capables de dérober les atomes hydrogène des simples sucres alors que les électrons hydratés ne sont relativement pas très réactifs.

CONCLUSION

La réduction du taux d'azote de quatre types de nitrocellulose de 12.11%, 12.6%, 13.11% et 13.22% d'azote a été atteinte en les exposant aux radiations de la piscine du réacteur SLOWPOKE-2. Les changements de nitration ont été suivis par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier à l'aide de courbes d'étalonnage pour chaque type de nitrocellulose en solution dans le THF; on y a mesuré les intensités des fréquences de vibrations asymétriques et symétriques des groupes nitrates aux bandes 1680 à 1620 cm^{-1} et 1287 à 1267 cm^{-1} respectivement. Ces résultats montrent que les quatre types de nitrocellulose à 13.22, 13.11, 12.6 et 12.11 % d'azote ont vu leur taux d'azote diminuer respectivement à 4.5-5.0, 7.5, 5 et 5.1 % lorsque exposés à une dose très modeste de 0.925×10^4 Gy correspondant à 15 minutes d'irradiation. Les taux d'azote minimum atteignent 3.0, 6.5 et 3.8 % pour une dose de 1.85×10^4 Gy, correspondant à 30 minutes d'irradiation, pour les nitrocelluloses de 13.22, 13.11 et 12.11% d'azote

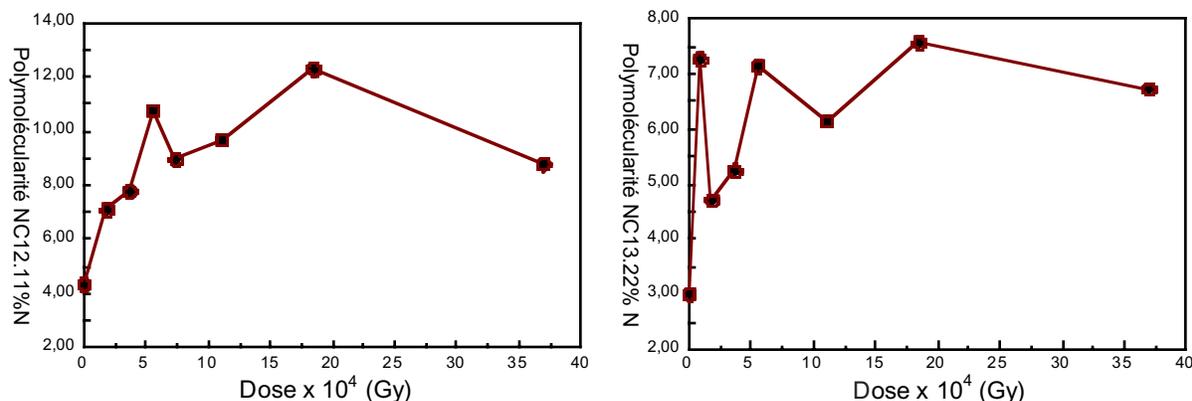


Figure 6 Polymolécularité des NC 12.11%N et 13.22%N

respectivement. En parallèle aux changements de nitration, on peut aussi observer des changements au niveau de la chaîne moléculaire où celle-ci voit sa polymolécularité augmenter avec la radiation indiquant une scission de la chaîne. Avec une dose bien modeste de radiation soit de 0.925×10^4 Gy, à 86 % fournie par les électrons, on peut dénitrer la nitrocellulose. Cette dose contribue à couper la chaîne au niveau du lien hétérolytique. À de plus fortes doses, soit supérieures à 3.7×10^4 Gy, la dénitruration n'est pas aussi efficace. Avec 37×10^4 Gy, le phénomène de réticulation devient important.

RÉFÉRENCES

- 1 Quinchon J. et Tranchant J., *Les Poudres, Propergols et Explosifs Tome 2 : Les Nitrocelluloses*, Technique et Documentation, Paris, 1984, p.61.
- 2 Segall G.H. , *Canadian Journal of Chemistry*, 1952, **30**, 860.
- 3 Alleman J.E., *Water Science technology*, 1994, **90**, 63.
- 4 Duran M., *Waste Management*, 1994, **14**, 481.
- 5 Krupp H.R., *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 193.
- 6 Denaro A.R., *Fundamentals of Radiation Chemistry*, Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1972, p.33
- 7 Short R.D. et Munro, *Polymer Degradation and Stability*, 1991, **31**, 211.
- 8 Lamarre G.B., Experimental and Computational Determination of Radiation Dose Rates in the SLOWPOKE-2 Research Reactor, M.Eng. thesis, Royal Military College of Canada at Kingston, 1999.
- 9 Jutier J., Harrison Y., Premont S. et Prud'homme R., *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, **33**, 1359.
- 10 Rosenberger M. et Shoemaker, *Analytical Chemistry*, 1959, **31**, 1315.
- 11 Saunders C.W., *Charaterization of Cellulose Esters via GPC/FT-IR. PhD thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1990, p23-25.
- 12 Levitsky H. et Norwitz G., *Analytical Chemistry*, 1962, **34**, 1167.
- 13 O'Donnell J.H., *Principles of Radiation Chemistry*, American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 1970, p.133. Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1990, p23-25.