

Titre: Nanocomposites bore-polymères pour applications de carburants solides
Title: solides

Auteur: Ricardo José Pontes Lima
Author:

Date: 2009

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Pontes Lima, R. J. (2009). Nanocomposites bore-polymères pour applications de carburants solides [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/212/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/212/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Charles Dubois, & Robert Stowe
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**NANOCOMPOSITES BORE-POLYMÈRES POUR APPLICATIONS DE
CARBURANTS SOLIDES**

RICARDO JOSÉ PONTES LIMA

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)**

NOVEMBRE 2009

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**NANOCOMPOSITES BORE-POLYMÈRES POUR APPLICATIONS DE
CARBURANTS SOLIDES**

présenté par : PONTES LIMA Ricardo José

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., présidente

M. DUBOIS Charles, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. STOWE Robert, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. LUSSIER Louis-Simon, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mes directeurs de recherche, monsieur Charles Dubois pour avoir eu confiance en moi et m'avoir donné l'opportunité de vivre cette importante expérience dans ma vie. Je remercie également monsieur Robert Stowe d'avoir soutenu ce projet de recherche en fournissant les moyens nécessaires à sa réalisation. Je remercie son équipe de chercheurs, particulièrement, Sophie Ringuette pour les discussions, les analyses et son importante contribution pour l'interprétation des rapports de résultats. Merci à Oliver Mader pour son travail de recherche, qui a renforcé l'importance de ce projet.

Je remercie monsieur Cédric Malveau, non seulement pour la qualité de son travail pour les spectres de résonance magnétique nucléaire du bore, mais aussi pour les discussions et les informations sur cette technique.

Merci à Jean Phillipe Masse, son travail de microscopie électronique a été très important. De plus, ses explications et informations ont été fondamentales pour l'interprétation des résultats.

L'appui technique du département de Génie chimique a été très important pour la réalisation de ce projet de recherche. J'aimerais alors dire merci aux techniciens du département. Ceux-ci sont Jean Huard, Carol Painchaud, Martine Lamarche, Robert Delisle et Gino Robin. Merci pour la qualité des travaux effectués, merci aussi pour l'appui et l'encouragement au long de cette maîtrise.

Tous mes remerciements à mes collègues de travail et de bureau, spécialement à mon ami brésilien Roberto pour son appui et son encouragement. Merci Babak pour l'aide dans le laboratoire.

RÉSUMÉ

Le bore est considéré un carburant de grand intérêt dans le domaine de l'industrie des matériaux énergétiques. Favorisée par sa haute enthalpie de combustion, qui dépasse celle de tous les autres métaux, l'utilisation du bore à titre de carburant est encourageante. Toutefois, les applications du bore comme carburant demeurent encore restreintes à cause de certaines difficultés particulières. Spécifiquement, l'existence d'une couche résiliente d'oxyde sur la surface des particules de bore affecte l'allumage et la combustion du métal. On remarque souvent que la valeur théorique de l'enthalpie d'oxydation du bore ne s'atteint pas complètement dans les applications de brûlage.

Plusieurs recherches visant à résoudre ce problème se trouvent dans la littérature. L'alliage du bore à d'autres métaux et la fluorisation au lieu de l'oxydation sont des exemples de réussites récentes. Dans le cadre de ce projet de recherche, nous avons produit des nanoparticules de bore enrobées par un composé organique qui les protège de l'oxydation prématurée du métal. Ce nanocomposite de bore a été incorporé dans une formulation d'un GAP/propérgol (GAP - polyazoture de glycidyl) visant à améliorer la performance énergétique du propérgol.

Des études de brûlage comparatives entre un GAP/propérgol et le GAP/propérgol enrichi par le nanocomposite de bore ont été réalisées afin de déterminer la contribution énergétique spécifique à l'inclusion de ce métal dans la composition à base de GAP. Le bore a effectivement contribué à augmenter l'énergie de combustion du nouveau carburant en libérant une importante quantité de chaleur (*ca* 45 kJ/g). Cependant, ces études sont préliminaires et le nombre d'essais n'a été pas assez élevé pour assurer une valeur précise de l'enthalpie de combustion du bore, qui devrait être plus proche de la valeur théorique de 58 kJ/g. Il faudra donc approfondir l'étude avec de nouvelles formulations de propérgols en augmentant la masse de bore incorporée, pour ainsi augmenter la précision de la mesure de la quantité de chaleur libérée par l'inclusion du métal.

Inévitablement, la réalisation de ce projet de recherche a contribué à l'avancement des connaissances sur le sujet. Effectivement, ce travail représente une étape importante dans la

résolution de la problématique de brûlage du bore, ce qui mènera dans le futur à la production d'un propergol de haute performance énergétique.

ABSTRACT

Boron is considered a fuel of great interest in the field of energetic materials. Because of its high enthalpy of combustion, that exceeds that of all other metals, the use of boron as a fuel is highly desirable. However, the exploitation of the high theoretical energy content of boron has been limited by a few undesirable properties of this metal. Among them, one notes the existence of a resilient oxide layer on the particle's surface, affecting its ignition and combustion.

Much research seeking to resolve these problems has been conducted in the past. Examples of successful attempts include the creation of a boron alloy (with Titanium and Magnesium) and the use of fluoridation instead of oxidation. In this research project, nanoparticles of boron covered by an organic compound, which protects them from prematured oxidation, were produced. Those nanoparticles were incorporated into the formulation of a GAP binder (Glycidyl Azide Polymer) in order to increase the energetic performance of the propellant.

Studies comparing the combustion of a regular GAP binder and a GAP binder enriched by the nanoparticles of boron produced by this research were conducted with the purpose of determining the metal's energetic contribution. The boron effectively contributed to the increase of the energy of combustion of the new fuel and liberated an important quantity of heat (*ca* 45 kJ/g). These studies were preliminary and the number of attempts was not sufficient to ensure a precise value of the enthalpy of combustion of boron, which is believed to be closer to the theoretical value of 58 kJ/g. It is necessary to conduct more experiments with new propellant formulations of higher boron content in order to obtain a more precise measure of its calorific value.

This research project has contributed to the advancement of knowledge on the subject. It can be seen as an important step towards resolving the problem with boron combustion which will allow for the production of a propellant of high energetic performance.

Table des matières

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE D’ABRÉVIATIONS	xii
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	
1.1 Le bore	5
1.2 La préparation du bore pur	8
1.3 L’application de poudres métalliques comme carburant	11
 CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
2.1 Matériaux	16
2.1.1 Produits chimiques.....	16
2.1.2 Équipement de laboratoire	19
2.1.2.1 Boîte à gants	19
2.1.2.2 Réacteurs	20
2.2 Procédure expérimentale.....	22
2.2.1 Synthèse de nanoparticules de bore	22
2.2.1.1 La préparation du sodium naphthalène	24

2.2.1.2 La préparation de la solution de BBr_3	28
2.2.1.3 Réaction de synthèse	29
2.2.1.4 Enrobage de la nanoparticule par le composé organique	29
2.2.1.5 Purification du produit	30
2.2.1.6 Caractérisation du composé de nanoparticules de bore	33
2.2.1.7 Production de la matrice polymérique Bore/GAP	34
2.2.1.8 Caractérisation du composé Bore/GAP	37
2.3 La chromatographie liquide	38

CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Le composé de nanoparticules de bore/BDO	41
3.1.1 La résonance magnétique nucléaire	42
3.1.2 L'analyse thermogravimétrique TGA	49
3.1.3 Discussion sur la contamination du produit de la synthèse	50
3.2 Composite GAP/Bore	60

CHAPITRE 4 LES NANOPARTICULES DE BORE CARBURANT POUR LES GÉNÉRATEURS DE GAZ ET LES PROPERGOLS.

4.1 Présentation de l'article scientifique	65
4.2 Boron nanoparticles-rich fuels for gas generators and propellants	66
4.2.1 Abstract	66
4.2.2 Introduction	67
4.2.3 Experimental Approach	70
4.2.4 Experimental Methods	72

4.2.4.1 Preparation of butyloxy-capped boron nanoparticles	72
4.2.4.2 Preparation of energetic polymer-capped boron nanoparticles.....	73
4.2.5 Results and discussion.	74
4.2.5.1 Characterization of butyloxy-capped boron nanoparticles	74
4.2.5.2 Characterization of energetic polymer	76
4.2.6 Conclusions.....	78
4.2.7 Acknowledgments	79
4.2.8 References.....	79
 CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE	
Discussion générale.....	81
CONCLUSION	83
RECOMMANDATIONS	84
BIBLIOGRAPHIE	85

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 – Spécifications du gaz de service pour la boîte à gants.	19
Tableau 2.2 – Formulation du propergol.....	37
Tableau 3.1 – Analyse de ^{11}B RMN.....	51
Tableau 3.2 – Enthalpie de décomposition des propergols.	61
Tableau 3.3 – Pouvoir calorifique de propergol avec et sans bore.....	62
Tableau 3.4 – Données de vitesse de combustion (STRAND BURNER).	63
Tableau 4.1 – Heat of combustion of metals.....	68

Liste des Figures

Figure 2.1 – Schlenk flasks	20
Figure 2.2 – Ensemble du réacteur	21
Figure 2.3 – La formation de l'ion radical sodium naphthalène.	24
Figure 2.4 – La formation de l'ion sodium naphthalène.	25
Figure 2.5 – Sublimation du naphthalène.....	33
Figure 2.6a – Chromatogramme sans colorant.....	39
Figure 2.6b – Chromatogramme avec permanganate de potassium.....	39
Figure 3.1 – Résonance magnétique nucléaire (^{11}B RMN, 128 MHz, CDCl_3 , BF_3OEt_2 std).....	43
Figure 3.2 – Résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN, 126MHz, CDCl_3).....	44
Figure 3.3a – RMN (^1H RMN, 500MHz, DMSO) du BDO.....	45
Figure 3.3b – RMN (^1H RMN, 500MHz, DMSO) du composé de Bore/BDO.....	45
Figure 3.4 – Spectroscopie infrarouge FTIR composé bore/BDO.....	46
Figure 3.5 – Spectroscopie infrarouge FTIR, comparaison avec le BDO.....	46
Figure 3.6 – MET microscopie électronique en transmission.....	47
Figure 3.7 – Spectroscopie de pertes d'énergie. (EELS)	48
Figure 3.8 – Mesure des angles de dispersion.....	49
Figure 3.9 – TGA - Analyse thermogravimétrique composé Bore/BDO vs BDO.....	49
Figure 3.10 – ^{11}B RMN composé bore/BDO	53
Figure 3.11 – ^{11}B RMN composé bore/octanol.....	55
Figure 3.12 – ^{11}B RMN comparaison entre le ratio 5 :1 et 9 :1 (Na :Br).....	56
Figure 3.13 – Spectroscopie d'infrarouge FTIR – B/BDO.	56
Figure 3.14 – ^{11}B RMN comparaison entre les échantillons E_1 , E_2 et E_3	58

Figure 3.15 – Composés séparés par la chromatographie liquide	59
Figure 3.16 – Vitesse de brûlage GAP propergol vs GAP/Bore Propergol	64
Figure 4.1 – Formation of sodium naphthalene.	70
Figure 4.2 – Schematic view of butyloxy-capped boron nanoparticles	71
Figure 4.3 – GAP-boron polyurethane binder.....	74
Figure 4.4 – Transmission electron micrograph of butyloxy-capped boron.	75
Figure 4.5 – EELS - Electron Energy-loss Spectroscopy.	75
Figure 4.6 – Typical DSC curve of the azido groups decomposition of GAP.	77

Liste des abréviations

A – constante de combustion ($\text{m}^2\text{s/kg}$)

A_s – Superficie

BDO – 1.4 Butanediol

CAS – « Chemical Abstract Service » (anglais)

CCM – Chromatographie sur couche mince

DBTD – Dibutyltin dilaurate

DSC – « Differential Scanning Calorimetry » (anglais) – Calorimétrie différentielle à balayage.

DMSO – Diméthylsulfoxyde.

EELS – « Electron Energy Loss Spectroscopy » (anglais) - Spectroscopie de pertes d'énergie.

FTIR – « Fourier Transform Infrared Spectroscopy » (anglais) – Spectroscopie infrarouge.

GAP – « Glycidyl Azide Polymère » (anglais) – Polyazoture de glycidil.

HP – Haute pureté

\dot{m} – Débit massique (kg/s)

MET – Microscopie électronique en transmission

n – coefficient exponentiel de combustion (adimensionnel)

P – Pression (kg/ms^2)

ρ – densité (kg/m^3)

RMN – Résonance magnétique nucléaire

TDI – Toluène diisocyanate

TGA – Analyse thermogravimétrique

THC – Total Hydrocarbons (anglais) – total d'hydrocarbures

V_c – Vitesse de combustion (m/s).

INTRODUCTION

Les poudres de métaux légers, comme l'aluminium, le magnésium, le bore et le titane, constituent des carburants d'intérêt pour plusieurs applications dans le domaine des matériaux énergétiques. Les hautes enthalpies de combustions spécifiques de ces matériaux favorisent leur utilisation pour des applications à volume restreint, notamment la propulsion aérobie. Pour ces raisons, des études visant à développer un carburant métallique pour la propulsion de statoréacteurs ont été entreprises dès 1940, par divers centres de recherche aux États-Unis (Olson & Gibbons, 1951).

Tout d'abord, les scientifiques ont remarqué des gains substantiels de chaleurs de combustion des métaux en comparaison avec les carburants d'hydrocarbures. Les résultats de ces recherches ont fait croire que les poudres métalliques pourraient être brûlées directement en mélange avec l'air. Néanmoins, les premiers résultats d'expérience avec l'aluminium ont révélé des difficultés et des restrictions techniques pour ce type d'application (Branstetter, Lord, & Gerstein, 1951). La technique utilisée pour la dispersion des poudres n'a pas été efficace. Les agglomérations de poudre ont réduit le taux de combustion, et la condensation des oxydes métalliques déposés dans la chambre de combustion a causé la réduction de la performance attendue. L'échec des résultats préliminaires du brûlage de poudres métalliques dans un statoréacteur a découragé l'utilisation des carburants métalliques. Conséquemment, les recherches pour le développement des carburants ont été concentrées sur les boranes et les hydrocarbures. De plus, la performance de ces carburants a été suffisante pour les statoréacteurs de cette époque, donc conçus pour les vols à faible nombre de Mach (1-3) (Goroshin, Higgins & Kamel, 2001).

Les besoins de moyens de transport modernes et de l'industrie militaire, demandent une nouvelle technologie des systèmes de propulsion aérobie, et ont apporté un support accru au développement des statoréacteurs supersoniques. Ceci a fait accroître l'intérêt pour carburants de haute énergie, car les carburants à base d'hydrocarbures peuvent seulement être effectivement

employés dans un statoréacteur à nombre de Mach relativement bas. À un nombre de Mach plus élevé, la température à l'entrée du foyer de combustion est excessivement haute, entraînant la dissociation des produits de combustion, ce qui mène à une diminution rapide de l'impulsion spécifique des moteurs (Dugger, 1959). Les carburants enrichis par les métaux peuvent former des oxydes condensés stables à haute température et minimiser ces effets néfastes. Après ces études, on remarque une augmentation des publications (Roy, 2004, Brousseau, 2005, Balat, 2007, Dubois, 2007.) sur les applications de carburants dans lesquelles les poudres métalliques ont été utilisées dans les formulations solides ou mélangées à des carburants d'hydrocarbures liquides sous la forme de suspension.

L'évolution de la science des polymères a rendu possible la production de nouveaux matériaux énergétiques. L'introduction de métaux dans ces composés permet de créer des composites de haute énergie pour usage à titre de carburants. Les problèmes d'agglomération et de dispersion de poudres, souvent observés, peuvent parfois être résolus par la chimie des polymères. Par exemple, la formation de fines couches de polymères sur la surface du métal, peut améliorer les propriétés mécaniques en évitant l'agglomération des particules. L'agglomération de particules limite l'usage de métaux comme carburants. Goroshin indique que la quantité de métal dans un carburant solide est limitée à moins de 50% en masse étant donné la nécessité de le disperser sans agglomération excessive. L'agglomération est aussi néfaste dans les formulations de propergols liquides à cause de la sédimentation des particules (Goroshin, Higgins & Kamel, 2001). L'enrobage par les polymères peut aussi prévenir les réactions amorcées par l'humidité. Nakamura *et al.* ont montré que dans un environnement humide, la poudre de bore est sensible à l'absorption de l'eau, ce qui cause la formation d'acide borique. L'effet a été minimisé, avec une réduction de 4,3% de l'humidité résiduelle, par l'enrobage avec les résines époxy (Nakamura *et al.*, 2001). Selon Dubois *et al.*, dans le cas des nanoparticules de bore, la fine couche polymérique qui recouvre les particules protège, en plus, contre l'oxydation prématurée (Dubois *et al.*, 2007).

Différentes approches à l'incorporation de métaux dans des compositions énergétiques ont été publiées au cours des dix dernières années. Parmi les métaux étudiés, le bore, ses composés et

les alliages du bore avec autres métaux (B-Ti, B-Mg), sont toujours identifiés comme d'excellents candidats à diverses compositions de carburants solides, liquides, et suspensions et gels. Ce choix est relié aux valeurs élevées de chaleurs de combustion gravimétrique (59,3 kJ/g) et volumétrique (138,76 kJ/cm³) présentées par le bore. Le bore possède effectivement un potentiel de production d'énergie qui dépasse les hydrocarbures par rapport au volume ou à la masse. (Young et al, 2006). Ceci est un avantage particulièrement intéressant pour les vols aérobies et pour des applications à volume restreint, par exemple, dans un missile tactique.

Malgré le grand potentiel énergétique du bore, son utilisation actuelle dans un statoréacteur ne peut être réalisée avec une efficacité totalement satisfaisante. Selon Ulas (Ulas et al. 2001) les facteurs qui empêchent une bonne performance du bore comme carburant dans un statoréacteur sont reliés aux facteurs ci-dessous :

- l'allumage des particules de bore. Celui-ci est sensiblement retardé, en raison de la présence d'une couche d'oxyde sur la surface des particules;
- l'environnement contenant normalement de l'hydrogène. Le dégagement d'énergie pendant le processus de combustion des particules de bore est sensiblement abaissé, en raison de la formation de HBO₂.

La production et la caractérisation de composites de nanoparticules de bore enrobées d'un composé organique fonctionnalisé sont les objectifs centraux de ce projet de recherche. Nous visons l'incorporation des ces nanoparticules à une matrice polymérique énergétique qui servira de carburant ou d'additif dans une formulation de carburant solide. L'hypothèse de protection contre l'oxydation prématurée du bore par le composé organique est considérée, autant qu'on présume que son addition au polymère énergétique contribuera à faciliter l'allumage. Ce travail est une étape préliminaire pour la réalisation d'un carburant solide de haute efficacité destiné à des applications de vols supersoniques.

Ce mémoire examinera la méthode de production de nanoparticules de bore recouvertes par un composé organique qui les protégera du phénomène d'oxydation. La technique étudiée propose une préparation, à température ambiante, d'un composite formé par les nanoparticules de bore et d'un composé organique. Le composite doit avoir la propriété d'établir des liaisons stables avec d'autres composés, ce qui favorisera son incorporation à une formulation énergétique, comme, par exemple, une matrice polymérique.

Spécifiquement, ce mémoire présentera une étude de la production d'un composite bore/composé organique substitué, à partir d'une route de synthèse suggérée pour la production de nanoparticules de bore recouvertes par un alcool (Pickering et al., 2007). Dans cette étude, l'alcool originalement employé par les auteurs a été substitué pour un diol afin d'établir les liaisons avec d'autres composés. Cette substitution a permis la production, dans une deuxième étape, d'une matrice polymérique basée sur la chimie des polyuréthanes. Le composé du bore enrobé par le diol a été attaché à un polymère énergétique, soit le glycidyl azide polymère (GAP).

Le présent mémoire est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente une revue bibliographique qui vise à rassembler les informations sur les poudres métalliques et leurs applications dans le domaine des compositions énergétiques. Notamment, le bore est le point central de cette revue. Le deuxième chapitre décrit les matériaux et les méthodes utilisées pendant la partie expérimentale du projet. Les résultats sont présentés dans le chapitre trois, qui comprend évidemment la discussion des résultats. Le quatrième chapitre rapporte un article scientifique : « Boron nanoparticle-rich fuels for gas generators and propellants », soumis à la revue « International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion ». Le cinquième et dernier chapitre présente la discussion générale sur la mise en œuvre de ce projet et les réflexions sur les méthodes utilisées pour le réaliser. Il traite aussi de l'atteinte des objectifs et apporte une conclusion sur les travaux et progrès accomplis.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Le bore.

Le bore (B), élément chimique dont le numéro atomique est 5, appartient au groupe IIIB du tableau périodique des éléments. Son nom, bore, vient de borax, un composé dont il en est à la source. Borax vient lui-même de l'arabe *Bawraq*, emprunté au persan *Boûrah*, (brillant) à cause de la brillance des cristaux du borax. Les composés du bore sont connus depuis des milliers d'années. L'utilisation des composés du bore est remarquée dans l'histoire des civilisations anciennes. En effet les Égyptiens et les Romains utilisaient le borax pour la fabrication du verre. Cependant, il a fallu plusieurs siècles pour qu'il soit isolé, en 1808, par Gay Lussac, et Thenard (Wöhler & Deville, 1858). À cette époque, il n'était pas encore reconnu comme élément chimique, ce qui a été divulgué en 1824, par Jöns Jacob Berzélius. À l'époque, les scientifiques travaillaient ardemment à l'obtention du bore pur. Le matériel pur est important pour l'identification des propriétés physiques et chimiques de cet élément. Par contre, ce n'est seulement qu'au début du XXème siècle qu'un échantillon de bore assez pur a été produit par le chimiste américain E. Weintraub en 1909.

Selon la chimie moderne, le bore est classé comme un métalloïde, un élément chimique possédant des propriétés chimiques et physiques intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal. Il se présente sous deux formes isotopiques stables : le ^{10}B , stable avec 5 neutrons, 19,9% d'abondance naturelle, et le ^{11}B , stable avec 6 neutrons, présent dans 80,1% des occurrences.

Le bore est trivalent. Il possède trois électrons sur sa couche de valence ($2s^2 2p^1$) Par conséquence, l'orbital 'p' reste presque vide, car il n'y a qu'un seul électron pour six places disponibles. Cette déficience en électrons (trou d'électrons) permet au bore de jouer le rôle d'accepteur d'électrons dans plusieurs réactions chimiques. À cause de cette caractéristique

spéciale, il sert de dopant de type 'p' dans le silicium, une importante application en électronique pour la fabrication des semi-conducteurs.

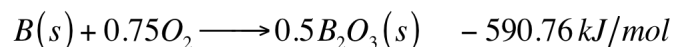
La distribution d'électrons sur la couche de valence influence aussi le rôle chimique des dérivés du bore, qui se comportent souvent comme acides de Lewis. Par exemple, le BF_3 possède une lacune électronique susceptible d'accepter un doublet d'électrons et de créer une liaison de coordination avec une base de Lewis, tel qu'observé dans la formation de composés comme le $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. La capacité de former des chaînes moléculaires stables par des liaisons covalentes, de façon semblable au carbone, est une autre caractéristique remarquable du bore. Tout comme les hydrocarbonés, les boranes (B_xH_y) forment une vaste famille de composés chimiques.

Le bore est un solide à TPN (température et pression normales) et se présente sous deux formes allotropiques : le bore amorphe sous une forme de poudre brune ; et la forme métallique : noire avec un lustre métallique, assez dure (9,3 dans l'échelle de Mohs), mauvais conducteur d'électricité, mais bon conducteur à température élevée. Néanmoins, le bore ne se trouve pas dans la nature sous la forme élémentaire. L'occurrence naturelle est sous des formes combinées, telles que le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Les principaux minerais du bore sont : la Boracite ($\text{Mg}_6\text{B}_{14}\text{O}_{26}\text{Cl}_{12}$), la Colémanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), la kérnite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), l'ulexite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et quelques autres borates.

Les réserves mondiales de minerai de bore sont concentrées principalement dans la Turquie, qui détient près de 65%, et les États-Unis, avec environ 13% des sources naturelles. La Russie, l'Argentine, la Bolivie, le Chili, la Chine, l'Allemagne, l'Iran, le Kazakhstan et le Pérou se partagent le reste des réserves. Les dépôts de la Turquie sont principalement constitués de borax. La production mondiale de bore est estimée à 4 270 000 tonnes (2000). Les principaux gisements américains sont en Californie, principalement à Boron, situé à 150 km au nord-est de Los Angeles dans le désert de Mojave. Ce gisement fut découvert en 1913. Le minerai qui y est extrait est le borax.

Le borax est, du point de vue économique, le plus important composé du bore. Il est utilisé comme fondant dans la fabrication du verre, dans la fibre de verre et dans le verre borosilicaté, tel que le pyrex. Il est utilisé comme agent de blanchiment dans l'industrie du textile et dans la fabrication de détergents à lessive. D'autres composés comme l'acide borique et le perborate de sodium sont dérivés du borax. Certains composés du bore sont d'intérêt économique et profitent des propriétés mécaniques de l'élément. Par exemple, le nitrure de bore (BN), assez dur, a son importance dans le domaine des matériaux abrasifs super durs et de l'acier trempé, et pour la fabrication d'outils coupants. Ses applications sont particulièrement diverses, car le nitrure de bore agit également en tant qu'isolant électrique tout en étant, comme un métal, un bon conducteur de chaleur. Ce composé a également des qualités de lubrifiant semblables au graphite. Des développements récents dans le domaine de la nanotechnologie utilisent le nitrure de bore (BN), sous forme de réseaux cristallins, pour la fabrication de nanotubes.

De nombreux secteurs industriels trouvent un avantage dans l'utilisation du bore et de ses composés. Il existe ainsi d'autres applications dans l'industrie nucléaire, pharmaceutique, verrière, sidérurgique, militaire, des semi-conducteurs et du textile. Le secteur énergétique profite aussi des avantages de ce versatile élément. Dans ce domaine, plusieurs études indiquent le potentiel énergétique du bore par rapport aux carburants conventionnels et même par rapport à l'hydrogène. Les études menées par Balat soulignent que le bore pourrait être un futur carburant vert pour un vrai véhicule à zéro émission (Balat, 2007). Cette prérogative est basée sur la possibilité de brûler le bore en présence d'oxygène pur. L'oxyde de bore résultant de la combustion peut alors être condensé à l'état solide et ensuite stocké dans un contenant pour la régénération postérieure en bore.



Présentement, les technologies disponibles pour la production, soit du bore carburant, soit de l'oxygène très pur, ne permettent pas ce type d'application au niveau des consommateurs. Pour en permettre son emploi dans un moteur, les coûts de production de l'oxygène pur doivent diminuer. Il faudra aussi développer des processus de production de bore carburant moins

coûteux afin que cette application devienne réalisable. L'emploi du bore comme carburant est alors réservé à des applications spécifiques de haute performance où l'utilisation est justifiée, comme le cas de la propulsion aérobie. En conclusion, les applications potentielles sont limitées par la disponibilité des composés purs ou par les coûts élevés de production.

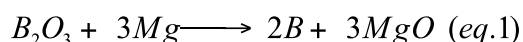
1.2 La préparation du bore pur.

Dès que le bore a été isolé, la course pour l'obtention du métal pur a été déclenchée. Il fallait obtenir du matériel assez pur pour en déterminer les propriétés chimiques. En 1858, Wöhler et Sainte-Claire Deville ont publié un mémoire où des expériences pour l'obtention du bore ont été traitées (Wöhler & Deville, 1858). Le chimiste Moissan a réussi à préparer des échantillons assez purs de bore en 1895, par une méthode qui a reçu son nom. Celle-ci est basée sur la réduction de l'anhydride borique par l'action du magnésium. Ses travaux ont été révisés plus tard, en 1909, par un chimiste américain, E. Weintraub, qui a prouvé que les produits obtenus étaient très impurs. Il a refait les essais de Moissan pour conclure que la réduction d'anhydride borique par le magnésium ne réussit même pas à produire la poudre amorphe pure de bore. La méthode Moissan est encore utilisée aujourd'hui pour préparer le bore amorphe commercial avec une pureté de 86 à 88% (Baudis, 2005).

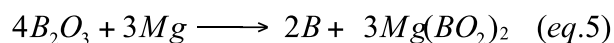
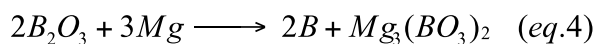
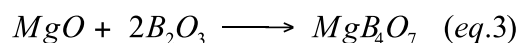
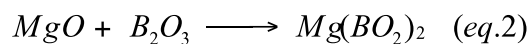
Même si l'obtention du bore a été rapportée en 1808 par Gay Lussac et Thenard, qui l'ont isolé par l'action du potassium sur l'acide borique, il n'y existait pas beaucoup de méthodes pour la préparation du métal avant 1940. Les premières techniques d'obtention du métal ont été publiées par Wöhler (1858), et Moissan (1898). De façon générale, ces méthodes sont basées sur la réduction des halogénures ou des oxydes de bore sur l'action d'autres métaux comme l'aluminium ou le magnésium. Ils ne produisent que quelques grammes du métal, souvent contaminés par des produits secondaires, comme le AlB_{12} . Le chimiste américain E. Weintraub a beaucoup contribué à la connaissance des propriétés chimiques et physiques du bore par ses travaux publiés au début du 20^{ème} siècle (Weintraub, 1909, 1911, 1913). Le progrès des méthodes de préparation du bore pure cristallin ne s'est réalisé qu'au début des années 1940. Par

une méthode proposée par Becker (1926), connue sous le vocable de « filament method », les scientifiques ont réussi à obtenir des échantillons de bore cristallin très purs (Laubengayer et al., 1943). La réduction du bore Moissan en phase vapeur par l'action de l'hydrogène très pur sous arc voltaïque a mené à l'obtention du métal pur à 99,8%. D'autres méthodes similaires de réduction de chlorure ou bromure de bore par l'hydrogène ont été rapportées. La réaction est amorcée sous haute température, d'environ 1000° à 1600°C, provenant des filaments de tungstène chauds ou en passant le mélange dans un tube de quartz chauffé. Les produits sont de haute pureté, entre 99,8% et 100%.

Présentement, la méthode de production commerciale du bore amorphe en grandes quantités est la réduction de l'oxyde de bore par le magnésium. Le principe de cette méthode se rapporte encore au travail de Henri Moissan (Baudis, 2005). La réaction principale est exprimée par l'équation 1 :



Dans ce processus de production, des réactions parallèles sont amorcées par l'oxyde de magnésium selon les équations 2 et 3. Il faut alors additionner un excès de B_2O_3 pour augmenter la formation de bore amorphe. Les équations 4 et 5 prennent en compte des réactions avec l'excès de B_2O_3 . Le bilan stoechiométrique final est calculé par un ratio optimal de B_2O_3 : Mg environ 1,8 : 3 Mg.



Le processus est effectué dans un réacteur vertical protégé de l'oxygène par un courant d'argon. Le produit brut est écrasé en petits morceaux d'environ 1 mm et est lavé dans de l'acide chlorhydrique pour retirer les sous-produits de la réaction. Le bore amorphe à 86 – 88% pur est obtenu par ce processus.

La littérature spécialisée présente différentes procédures de purification du bore amorphe commercial, telle la méthode proposée par Tilekar *et al.* Dans ce processus, le bore amorphe est cuit avec le zinc dans un four à moufle, à environ 600°C. Celui-ci a un rendement optimal, selon les auteurs, de 85% avec une pureté de 93,5% (Tilekar et al., 2005). Également, on retrouve des travaux concernant l'obtention de bore cristallin de haute pureté. Dietz *et al.* rapportent la production du bore de haute pureté (99,9999%) obtenue par la décomposition du diborane (B_2H_6) (Dietz et al., 1970). Les recherches menées par Otten *et al.*, 2002 et Zhang *et al.*, 2002 ont signalé l'obtention de nanofilaments de bore cristallin, respectivement par la décomposition du diborane et par l'ablation laser.

En résumé, les méthodes discutées pour la préparation de bore commercial et le bore de haute pureté sont, en grande partie, une dérivation de méthodes anciennes créées par Moissan (1898), Baker (1926) et Laubengayer (1943). On remarque aussi l'emploi de techniques modernes telles présentées par Zhang *et al.* (Ablation laser) et par Otten *et al.*, qui emploient la décomposition chimique en phase vapeur du diborane. Cependant, ces dernières impliquent des coûts élevés, de hautes températures et des risques environnementaux considérables. L'évolution de la technologie d'analyse est un autre facteur important à considérer. Celle-ci permet de préciser des valeurs comme: la composition chimique d'un échantillon, la taille des particules, le contrôle du procédé, et la production assistée par ordinateur, qui n'existait pas quelques années auparavant.

La méthode de production du bore choisie pour ce travail de maîtrise, « Room Temperature synthesis of surface-functionalised boron », est basée sur un processus à température ambiante dans un milieu solvant (Pickering et al., 2007). Le choix de cette méthode apporte plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de production discutées, par exemple la

consommation d'énergie et la diminution de risques chimiques. De plus, les particules formées par cette méthode ont leur surface modifiée par un composé organique fonctionnalisé.

1.3 L'application de poudres métalliques comme carburant.

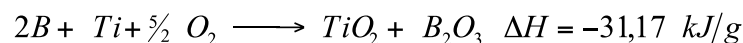
Dès que les premiers essais de brûlage de poudre d'aluminium dans un statoréacteur ont été rapportés par Olson et Gibbons (Olson & Gibbons, 1951), on retrouve dans la littérature beaucoup de travaux de recherche sur l'application du métal comme carburant. Au départ, le but de la recherche était le vol supersonique où un carburant de haute énergie était désiré. Par contre, au cours des dernières années, d'autres applications ont été citées dans la littérature. Quelques auteurs préconisent la combustion des métaux dans les moteurs de voitures (Balat, 2007). En plus de la haute source d'énergie, le brûlage de carburants métalliques contribue à la réduction des émissions de gaz à effets de serre, et présente une réduction des risques de stockage et de manipulation.

De façon générale, les poudres ultrafines de métaux sont ajoutées à des préparations énergétiques pour les carburants solides ou dispersés sous la forme de suspension dans un hydrocarbure liquide. On trouve, dans la littérature, des applications de brûlage de poudres directement dans l'air. Pour obtenir une performance optimale de ces carburants, l'augmentation de la surface spécifique est une manière simple et efficace de maximiser le taux de brûlage de ces matériaux. C'est-à-dire que les particules de dimensions nanométriques contribuent efficacement au processus de combustion. Par contre, la réduction de la taille des particules cause, par des interactions entre les particules, le phénomène de l'agglomération. Dubois *et al.* indiquent que l'enrobage des particules par des polymères tels que les polyuréthanes et le polyéthylène peut résoudre ce problème (Dubois et al., 2007). Pour les applications solides où les poudres nanométriques sont incorporées à des matrices de polymères, ou pour les formulations de suspensions dans les hydrocarbures liquides, la dispersion des particules est importante pour prévenir contre les agglomérations. La dispersion produit alors une meilleure homogénéisation du carburant.

Dans le domaine de l'application énergétique, plusieurs études publiées indiquent que le bore est un candidat très intéressant comme carburant potentiel. Malgré sa haute énergie d'oxydation et de fluorisation, qui atteint une libération d'énergie de 105,01 kJ/g (Ulas et al., 2001), la réalisation de ces potentiels énergétiques est restreinte à des conditions et à des circonstances particulières. Par exemple, la fluorisation du bore se produit dans un environnement très toxique, car un oxydant tel que le HF ou le NF_3 est utilisé. L'emploi du bore dans les formulations de carburants solides est, pour ces raisons, restreint. En contrepartie, l'aluminium, avec une enthalpie de combustion de 31,05 kJ/g, est parmi les métaux les plus utilisés dans les formulations de carburants en raison de sa performance supérieure. Par exemple, Luman *et al.*, dans une étude expérimentale, présentent la comparaison entre l'addition de nanoparticules d'aluminium et de bore dans un propergol solide de haute performance (Luman et al., 2007). Les résultats évalués par l'impulsion (J/g) révèlent une diminution de la valeur obtenue par l'échantillon qui contient le bore (1165 J/g) comparée à celle de l'aluminium (1257 J/g) et du propergol pur (1233 J/g). Le bore a aussi causé une importante diminution du taux de combustion du propergol (Luman et al., 2007). Ces résultats ne sont pas surprenants, étant donné que plusieurs auteurs signalent la problématique de la combustion du bore (Young et al., 2009; Meinköhn, 2004; Ulas & Kuo, 2001; Nakamura et al. 2001; Spalding et al. 2000; Yen & Kuo, 1996).

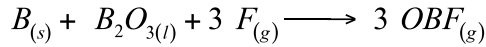
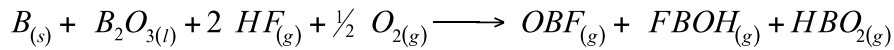
Dans un autre exemple d'incorporation du bore à des formulations énergétiques, Shyu & Liu proposent l'enrobage de poudre de bore amorphe et de particules de bore cristalline par le polyazoture de glycidyl (GAP). En ce qui concerne l'ignition et la combustion du bore, il est attendu que la décomposition exothermique du GAP apporte une chaleur additionnelle près de la surface des particules et facilite leur allumage. Malgré les résultats favorables des expériences annoncés par les auteurs, quelques conclusions sont possiblement contradictoires. L'affirmation d'un bénéfice apporté par la formation de HBO_2 lors de la réaction avec les produits de décomposition du GAP est basée sur une publication ancienne qui contredit les publications plus récentes. Ulas et al. indiquent que la production de HBO_2 a un effet néfaste. Il est évident que la discussion apportée sur les réactions de la phase condensée mérite une évaluation avec des modèles plus récents de l'ignition et de la combustion du bore.

À ce sujet, plusieurs publications traitant des différentes approches de l'ignition et de la combustion du bore se trouvent dans la littérature spécialisée. La plupart présente des solutions qui visent à améliorer la performance du bore lors de la combustion (Turnov et al. 2006; Young et al., 2006), comme, par exemple, les alliages à d'autres métaux, tel le titane (B-Ti), qui est parfois proposé afin de résoudre le problème qui empêche le brûlage complet du bore (Turnov et al., 2006). L'étude mise en place par Turnov *et al.* a utilisé une valeur d'enthalpie de combustion théorique de 31,17 kJ/g, qui est équivalente à celle de l'aluminium (31,05 kJ/g). La stoechiométrie de réaction est énoncée par l'équation suivante :

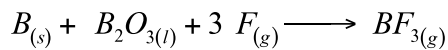
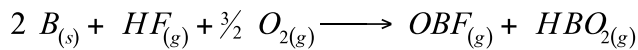


La combustion a été évaluée dans des environnements contenant différentes concentrations de N₂/O₂/CH₄, où la proportion de O₂ a été fixée à 22,5%, pendant que la concentration de méthane a été variée de 0 à 12%. Dans ces expériences, les auteurs visaient à montrer l'influence de l'alliage du bore avec le titane par rapport à formation de HBO₂, car le brûlage du méthane libère de l'H₂O. Ces auteurs croyaient que le problème de brûlage était la formation de HBO₂ plutôt que la formation de la couche d'oxyde. La présence de HBO₂ expliquer la faible température mesurée (3217 K) de la flamme par rapport à celle de l'aluminium (3864 K). Cependant, Yeh et Kuo ont prévu que dans le cas d'alliage du bore aux métaux comme le Ti et le Mg, les réactions entraînées entre ces derniers et l'oxygène déposé sur la couche de B₂O₃ sont exothermiques de façon que le résultat soit la fusion et l'évaporation de la couche oxydative (Yeh & Kuo, 1996). De plus, la conclusion de l'article indique que la formation de HBO₂ n'a pas été détectée, mais aucune base théorique n'est posée pour expliquer l'absence du phénomène.

D'autres publications indiquent un changement dans l'environnement de combustion pour éliminer la couche d'oxyde sur les particules. Quelques rapports proposent le brûlage dans un environnement fluoré (F/HF/NF₃). (Ulas & Kuo, 2001; Spalding et al., 2000, Yek & Kuo, 1996). Lorsque des spécimens de fluor sont présents, le B₂O₃ est consommé dans une séquence de réactions démontrées par les équations suivantes.



Les réactions subséquentes à élimination du B_2O_3 sont illustrées par les équations suivantes :



La combustion du bore, qui dans l'environnement sans fluor est réalisée en deux étapes bien délimitées, l'ignition et la combustion (Yeh & Kuo, 1996; Young et al., 2009), est réalisée en un processus continu. La délimitation entre ces deux étapes n'est pas aperçue, car l'élimination du B_2O_3 se produit très rapidement. (Spalding et al., 2000, Ulas et al., 2001). D'autres avantages sont remarqués, tels que la réduction des produits condensés et la réduction de HBO_2 .

Les problèmes circonstanciels de la combustion du bore ont été largement étudiés ces dernières années, ce qui a permis la formulation de modèles expérimentaux et théoriques. Ces modèles considèrent que la présence d'une couche de B_2O_3 est la cause des difficultés particulières avec l'allumage du bore et que celles-ci sont provoquées par les propriétés extraordinaires de stabilité de cette couche. Cependant, les interprétations du comportement sont parfois différentes. Selon Meinköhn, le modèle présenté par Ulas *et al.* (Ulas et al, 2001) prétend que le $B_2O_{3(l)}$ forme une couche stationnaire sur la surface de la particule, de telle façon que le ratio entre l'épaisseur de la couche et le rayon reste constant pendant le brûlage. Cela mène à une uniformité symétrique de la couche oxydative par rapport à surface de la particule. (Meinköhn, 2004). Meinköhn propose une distribution non uniforme du $B_2O_{3(l)}$ sur cette surface, causée par l'écoulement du liquide lorsque la température augmente. Cette affirmation est basée sur l'effet de Marangoni, qui prévoit qu'une augmentation locale de la température sur la surface de la couche d'oxyde induit

un écoulement vers le point chaud, ayant pour résultat un épaissement local de la couche. Cet effet cause des irrégularités et des points moins épais, risquant une rupture de la couche, ce qui peut faire éclater la surface du bore. La théorie présentée par Meinköhn, supportée par un long développement mathématique, vise donc à étudier si l'allumage du bore est possible en déstabilisant la couche d'oxyde localement. Le modèle de Meinköhn de l'ignition et de la combustion du bore présente un avancement dans le domaine par rapport aux modèles existants. Par contre, étant encore théorique, ce modèle nécessite une confirmation expérimentale. En conclusion, l'auteur affirme la possibilité de déstabiliser la couche oxydative dans un processus de brûlage.

Les approches expérimentales et théoriques rapportées dans cette revue de littérature mènent à conclure qu'il y eut une évolution dans les connaissances et les applications du bore carburant et des mécanismes de combustion. Malgré cela, il n'y existe pas beaucoup de travaux qui traitent de la protection du bore contre la formation de la couche d'oxyde prématurée, ni même d'études sur les effets sur le brûlage. L'objectif central de ce travail de recherche consiste à protéger les nanoparticules de bore contre ce phénomène afin d'obtenir une meilleure performance lors de la combustion, et ultimement concevoir un carburant de haute performance.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Matériaux

2.1.1 Produits chimiques.

Les nanoparticules de bore sont produites par la réaction du bromure de bore avec le sodium naphthalène. Le bromure de bore (BBr_3) utilisé pour cette réaction a été acheté auprès de Sigma Aldrich Co.. Il a une pureté de 99,99 %, une densité de 2.60 g/cm^3 à 20°C , et une masse molaire de $250,54 \text{ g/mol}$. Le BBr_3 est un liquide à TPN il est extrêmement corrosif et volatil. Il forme des fumées blanches au contact de l'air ambiant, ce qui produit, par décomposition, une libération de bromure d'hydrogène (HBr) et d'oxyde de bore. La réaction est amorcée dans un milieu dilué formé d'un solvant organique aprotique. Bien que le bromure de bore soit soluble dans la plupart de ces solvants, le choix de ce dernier est guidé par le milieu réactionnel requis pour la formation de l'ion sodium naphthalène. Ce dernier est un produit de la réaction du naphthalène avec le sodium métallique et sa formation est conditionnée par le milieu de solvation. Autrement dit, le solvant a un rôle actif dans la formation de l'ion. Dans le présent cas, le sodium naphthalène est mieux stabilisé dans le 1,2 dimethoxyethane 99,5%. Le grade d'anhydre utilisé contient moins de 0,003% de H_2O , a une densité de $0,867 \text{ g/cm}^3$ à 25°C et un point d'ébullition de 85°C . Il s'agit d'un éther de formule moléculaire $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ et de formule linéaire $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Sa masse molaire est $90,12 \text{ g/mol}$. D'autres noms pour ce produit sont : le monoglyme, le diméthyle glycol éther, et l'éthylène glycol diméthyle éther. Ce solvant a été obtenu de Sigma Aldrich Co., et son numéro de CAS est le 110-71-4.

Les produits utilisés pour la formation de l'ion sodium naphthalène sont le sodium métallique et le naphthalène. Le sodium métallique de pureté 99,99% a été acheté embouteillé sous azote auprès de Sigma Aldrich Canada, Ltd., avec un grade « ACS reagent ». Il a une masse molaire de 22.99 g/mol et un point de fusion de 97.8°C . En tout temps, ce produit a été entreposé sous azote ou argon dans une boîte à gants. Le produit est enregistré sous le CAS N° 7440-23-5. Le naphthalène

de grade scintillation et de pureté $\geq 99,0 \%$ a aussi été fourni par Sigma Aldrich Canada, Ltd. Physiquement, il est un solide blanc à température ambiante qui fond entre 80 et 82 °C. Il a une masse molaire de 128.17 g/mol et sa formule moléculaire est $C_{10}H_8$. Son numéro CAS est le N° 91-20-3.

Deux variétés d'alcools ont été utilisées dans les réactions de synthèse. Le premier était le butanediol dans deux formes isomériques : le 1-4 Butanediol, le BDO¹ et le 1-3 Butanediol. Fabriqués par Sigma Aldrich Canada, Ltd., ces isomères de position ont des propriétés physiques et chimiques légèrement différentes tout en ayant une formule moléculaire commune $C_4H_{10}O_2$, donc une masse molaire de 90.12 g/mol. Pour le premier isomère, les groupes fonctionnels OH sont placés sur les carbones C^1 et C^4 de la chaîne carbonée. Dans le deuxième isomère, le groupe placé sur le C^4 se déplace à la position C^3 . Le 1-4 BDO présente les propriétés physiques suivantes : une densité de 1,017 g/ml à 25°C, un point de fusion à 20.1°C et un point d'ébullition de 125°C. D'autres noms courants sont : 1,4 Butylene glycol, tetramethylene glycol, et BDO. Il est enregistré sous le CAS N° 110-63-4. Le 1-3 butanediol est plus léger que le BDO, avec une densité égale à 1.0053 g/ml. Il fond à 50°C et son point d'ébullition est de 207.5°C. Ces produits sont miscibles dans l'eau et sont hygroscopiques, donc ils demandent un séchage sous vide avant leur utilisation.

Le deuxième alcool utilisé était un composé organique bifonctionnel, l'alcool propargylique, ayant une liaison triple entre les carbones C^2 et C^3 de la chaîne carbonée, indiquant une fonction acétylénique. De plus, la fonction alcool est caractérisée par le groupe OH sur le carbone C^1 . Le produit, de formule moléculaire C_3H_4O et de formule linéaire $HC\equiv CCH_2OH$ a été acheté de Sigma Aldrich Co. Ses propriétés physico-chimiques sont : liquide à température ambiante avec

¹ Le BDO est un composé de grand intérêt pour la production des polymères importants tels que les polyesters, les polyuréthanes et les polyéthers. Parmi ces polymères composés par le BDO, le téréphtalate de polybutylène est un important produit commercial employé dans la fabrication des matériaux plastiques, des fibres, des films et des adhésifs de technologie. Une autre application appropriée du BDO est la fabrication du THF, qui est obtenu par déshydratation homogène du BDO.

une densité de 0,963 g/ml à 25°C, une masse molaire de 56,06 g/mol et un point d'ébullition 115°C. Sa référence CAS est le N° 107-19-7, et dans la nomenclature IUPAC il est nommé 2-propyn-1-ol.

La polymérisation, qui a été réalisée dans la deuxième partie des expériences, a nécessité trois composés chimiques. Le premier était le toluène 2,4 diisocyanate 80%, grade technique, qui contient donc 20 % de toluène 2,6 diisocyanate. Produit par Sigma Aldrich Co., sa formule moléculaire est le $C_9H_6O_2N_2$ et sa formule linéaire est $CH_3C_6H_3(NCO)_2$. Liquide à TPN, sa densité est égale à 1.225 g/ml à 25°C, sa masse molaire est de 174.16 g/mol et son point d'ébullition varie entre 115 et 120°C. Il est enregistré sous le CAS N° 584-84-9. Les autres noms connus du produit sont : 2,4-diisocyanatotoluène, 4-Methyl-1,3 phenylène diisocyanate, 4-Methyl-m-phenylène diisocyanate, ou plus simplement TDI. L'objectif de cette réaction de polymérisation était de produire une matrice polymérique de haute énergie. Pour accomplir cet objectif, la réaction du diisocyanate a été amorcée avec un mélange de deux polymères énergétiques. Ces polymères étaient : le polyazoture de glycidyl di-fonctionnel (terminaisons hydroxyle) (GAP DIOL), fabriqué par 3M (USA), avec une masse moléculaire de 2420 Da, et le polyazoture de glycidyl di-fonctionnel (aussi à terminaisons hydroxyle) (GAP TRIOL) à terminaison hydroxyle, fabriqué par 3M (USA), avec une masse moléculaire de 3612 Da. L'utilisation d'un mélange de GAP DIOL et de GAP TRIOL a eu pour but de créer des liaisons de réticulation dans la matrice polymérique. Cette réaction de polymérisation a été catalysée par un composé organique d'étain (Sn), dans ce cas, le « Dibutyl-tin dilaurate », qui a été utilisé dans des solutions de 0,1 et 0,01 M dans le dichlorométhane. Le réactif, fourni par Sigma Aldrich Co., présente une formule moléculaire $C_{32}H_{64}O_4Sn$ et une formule linéaire de $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$. Le produit est enregistré sous le CAS N° 77-58-7.

2.1.2 Équipement de laboratoire.

2.1.2.1 - Boîte à gants.

En raison de la haute réactivité des produits chimiques qui ont été manipulés pendant les essais, il fallait travailler dans une atmosphère inerte d'azote ou d'argon. Une boîte à gants spécialement conçue pour des expériences sous atmosphères inertes a été utilisée durant toutes les manipulations de préparation et de réactions chimiques.

Il est recommandé de purger la boîte à gants avant de commencer chaque expérience de synthèse. La purge a été faite pendant six heures avec le gaz inerte. Le gaz employé, l'azote ou l'argon de grade de haute pureté, respectait les spécifications présentées dans le tableau 2.1. La boîte à gants était munie d'un dispositif automatique de contrôle qui réglait la pression interne entre 10 et 7 mbar. Le gaz était purgé par la vanne de sécurité située au-dessus de la boîte à gants. Il était injecté dans le fond de la boîte pour qu'il fasse un mouvement ascendant, permettant à l'oxygène moins lourd de s'échapper naturellement par la vanne de purge.

Tableau 2.1 Spécifications du gaz de service pour la boîte à gants.

Gaz	Qualité	Masse volumique Kg/m ³	Pureté %	Eau ppm molaire	Oxygène ppm molaire	THC ppm molaire
Azote (N ₂)	Azote HP plus	1,185	99,998	< 5	< 5	—
Argon	Argon Alphagaz 1	1,67	99,999	< 3	< 2	< 0,5

Source : catalogue Air Liquide.

Un atmosphère inerte, sec et contrôlé est très important pour la manipulation des réactifs de la synthèse, surtout dans le cas du sodium et du bromure de bore, car ces composés peuvent réagir avec l'eau de façon violente. Dans ce cas, nous avons pris soin d'assurer un haut séchage du gaz en le passant dans un séchoir (Aeronex Gatekeeper Purifiers modèle 500K, 60 l/min, Ni métallique) avant de l'injecter dans la boîte. Le dispositif employé était capable de retenir l'humidité. De plus, il retenait aussi d'autres gaz tels que le CO_2 , le CO et le H_2 , ce qui permettait d'atteindre une grande pureté à la sortie du séchoir. Il ne restait alors que 1 partie par milliard de contaminants.

2.1.2.2 - Réacteurs.

Les essais préliminaires ont été réalisés à petite échelle pour déterminer certains paramètres tels que la dilution des réactifs, la chaleur libérée, etc. Dans cette première étape, la technique de réaction sans oxygène a été employée en utilisant une verrerie spécialement conçue à cette fin appelée « Schlenk flask », montrée sur la figure 2.1.



Figure 2.1 - Schlenk flasks

Après avoir paramétré la synthèse par les expériences à petite échelle, une deuxième série d'expériences a été réalisée dans un réacteur de capacité volumique de 2 litres. Conformément au schéma sur la figure 2.2, l'assemblage du système réactionnel comprend : (1) un récipient en verre, (2) l'agitateur mécanique, (3) le système de refroidissement, et (4) la pompe à vide avec une (5) trappe d'azote liquide. L'ensemble est accouplé à une bonbonne d'argon qui approvisionne le gaz inerte pendant la réaction. Avec un meilleur contrôle de la température, cet assemblage a permis de produire une synthèse à plus grande échelle, tout en augmentant la masse totale en concentrant les réactifs. Ceci a permis une mise à l'échelle par un facteur de 100 par rapport à la quantité des réactifs utilisée lors des premières séries d'expériences.

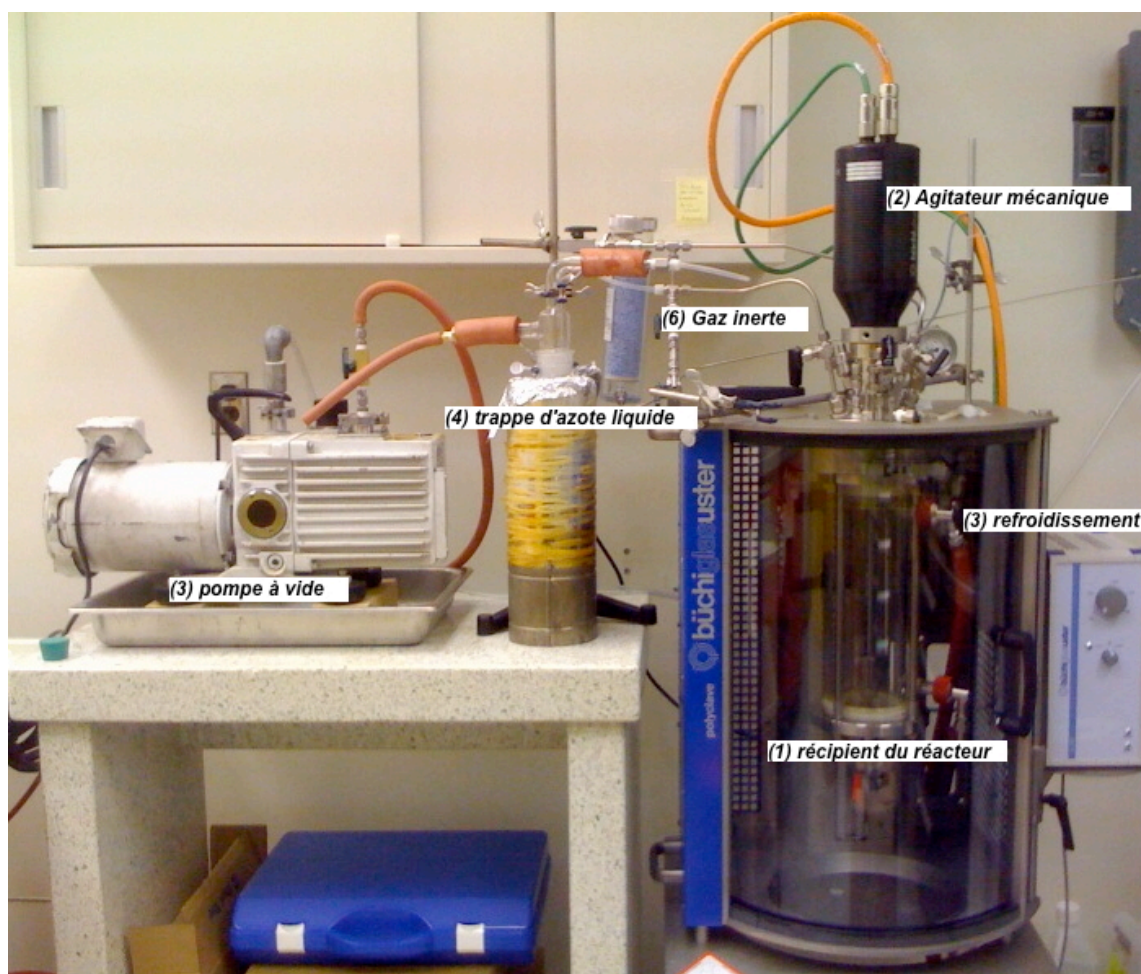


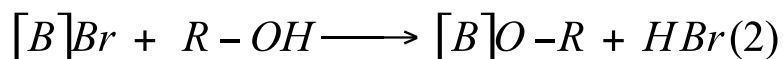
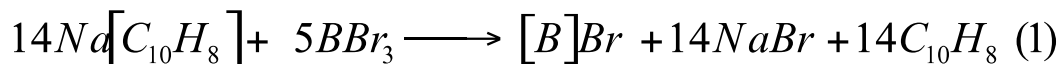
Figure 2.2 – Ensemble du réacteur

2.2 Procédure expérimentale.

2.2.1 Synthèse des nanoparticules de bore.

La synthèse des nanoparticules de bore, dans cette étude, a été basée sur la réduction du bromure de bore (BBr_3) par l'action du sodium naphthalène, dilués dans un solvant aprotique, c'est-à-dire un éther. La méthode proposée par Pickering *et al.* a été modifiée dans nos expériences, afin d'obtenir des nanoparticules de bore fonctionnalisées. La réaction a eu lieu dans des conditions légèrement inférieures à la stœchiométrie pour que les nanoparticules restent enrobées du composé organique. En effet, le ratio entre le réactif réducteur, le naphthalène, et le BBr_3 est mesuré par rapport au nombre d'atomes de sodium et de ce dernier, c'est-à-dire $Na : BBr_3$. Selon le schéma réactionnel original, le ratio de 14 : 5 provoque théoriquement la formation de nanoparticules de bore ayant une proportion de 5 : 1 (B : OR). C'est-à-dire, qu'à chaque groupe de 5 atomes de bore dans la particule, il y a une chaîne organique attachée.

Les équations chimiques suivantes présentent les deux étapes fondamentales pour la synthèse de nanoparticules de bore recouvertes par un alcool. La formation des nanoparticules a lieu lors de la réaction (1), et ensuite en (2), la substitution du brome par le surplus d'alcool sur la particule permet la formation d'un hybride organo-métallique.



Remarque : [B] symbolise une nanoparticule de bore.

L'hypothèse de base de ce mémoire de recherche vise à réaliser des composites de bore, d'une telle façon que la molécule organique qui les recouvre ait la capacité de réagir par la suite. Cette

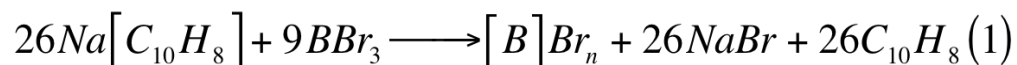
propriété lui permettra d'établir des liaisons stables avec d'autres composés dans la matrice polymérique d'une composition énergétique, soit un carburant solide. Pour cela, le remplacement de l'alcool monofonctionnel, qui est employé dans la procédure qu'on retrouve dans la littérature, par des molécules bifonctionnelles est essentiel.

Le butanediol ($C_4H_{10}O_2$) et l'alcool propargylique (C_3H_4O) ont été choisis pour la réalisation des expériences. Théoriquement, le butanediol, qui possède deux groupes OH, pourrait se fixer à la particule et conserver un de ces groupes OH pour une réaction ultérieure, à condition qu'il soit additionné en excès. La probabilité d'obtenir une réaction des deux groupes hydroxyles existe, mais même dans le cas où deux particules sont attachées sur les bouts de la chaîne du diol, il y aura toujours la possibilité que des groupes OH restent libres, car plusieurs molécules seront greffées sur une même particule. Une fois que des groupes OH sont préservés, une réaction de ceux-ci peut se produire a posteriori. Nous avons prévu la réaction entre ces groupes hydroxylés et les isocyanates pour l'introduction des nanoparticules dans un polyuréthane énergétique.

L'alcool propargylique accumule deux fonctions organiques différentes, celle d'un alcool, en plus d'une insaturation, caractérisée par la présence d'une triple liaison entre deux carbones ($HC\equiv CCH_2OH$). L'hypothèse de réaction de la fonction d'alcool avec le Br, tout en préservant la triple liaison, comporte des avantages. Étant donné une masse molaire plus petite que le butanediol, la densité du bore dans le composite sera accrue. La fonctionnalité propargylique permet la polymérisation ou la copolymérisation dans les compositions énergétiques avec des groupes azoture (N_3). La substitution du brome se produit par la réaction du groupe fonctionnel alcool (OH), donc il n'y a pas de réaction concurrente. La réactivité du composite de bore propargylique devient plus grande, car chaque molécule greffée sur la particule a une triple liaison avec l'autre bout de la chaîne.

Une autre propriété primordiale du composé pour la fabrication de carburant est la densité du bore dans le composite. Pour cela, il faut concentrer le bore dans la nanoparticule formée. Nous posons l'hypothèse qu'une augmentation du ratio bore/composé organique pourrait produire des

particules plus riches en bore. En visant à obtenir cette augmentation de densité, la stœchiométrie a été modifiée pour un ratio de 26 : 9 (Na : BBr₃) afin de vérifier la faisabilité de la réaction. Dans ce cas-là, nous avons théoriquement accru le nombre d'atomes de bore, ce qui produira une proportion bore/composé organique de 9 : 1. L'équation de bilan change pour devenir :



La partie expérimentale de ce projet de recherche peut être divisée en huit étapes différentes, qui sont présentées dans les sections suivantes.

2.2.1.1 La préparation du sodium naphthalène.

Certains hydrocarbures aromatiques, comme le naphthalène, l'anthracène, et le phénanthrène, ont la propriété d'agir comme accepteur d'électrons vis-à-vis un métal alcalin. On peut citer, à titre d'exemple, la réaction du sodium métallique avec l'anthracène dans une solution d'éthyle éther. Le sodium naphthalène se forme de façon similaire. L'acceptation d'un électron par un des cycles aromatiques du naphthalène donne lieu à la formation de l'ion radical. Celui-ci confère à la solution une couleur vert foncé. Le mécanisme de réaction pour la production de l'ion sodium naphthalène est illustré dans la figure 2.3.

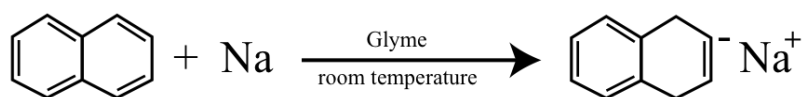


Figure 2.3 La formation de l'ion radical sodium naphthalène

Le sodium naphthalène peut être facilement préparé par l'addition du sodium à une solution de naphthalène dans le diméthyle glycol éther. Les principales conditions exigées sont la pureté du

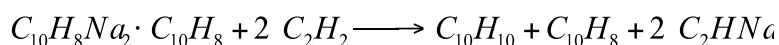
solvant, un éther anhydre, et un environnement inerte et sec. Les impuretés comme l'eau, l'alcool, ou le dioxyde de carbone empêchent l'amorçage de la réaction. D'abord, tous les réactifs doivent être manipulés sous une atmosphère d'azote ou d'argon sec, spécialement le sodium, qui réagit avec l'eau de façon violente. Avant de commencer la réaction, il faut bien sécher et dégazer le solvant. Il faut aussi nettoyer la surface du sodium en remuant toute la couche d'oxyde qui souvent s'y dépose. La réaction, effectuée à l'intérieur d'une plage de température de 20 à 25°C, se complète après environ deux heures. Le complexe résultant est représenté par la formule $C_{10}H_8Na_2 \cdot C_{10}H_8$, qui montre la relation stœchiométrique entre le sodium et le naphthalène, sans tenir compte des interrogations relatives à la structure chimique de l'ion radical. Elle est souvent illustrée, dans la littérature, par $(C_{10}H_8)^{\cdot-} Na^+$.



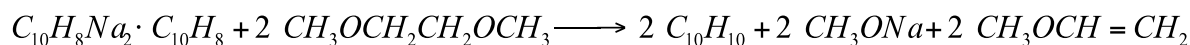
Figure 2.4 – La formation de l'ion sodium naphthalène.

Le sodium naphthalène sert à la préparation de plusieurs composés organiques dérivés du sodium pour des applications de synthèse de composés intermédiaires et d'amorçage de réactions de polymérisation, comme la copolymérisation anionique du styrène acrylonitrile (Claes P. & Smets G., 1960). Les réactions du sodium naphthalène sont classées selon le mécanisme de réaction

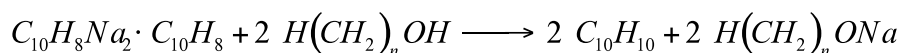
suivi et se divisent en deux groupes. Le premier type regroupe les réactions où le naphthalène reprend sa forme neutre, donc il sert comme une sorte de diluant du sodium. Le deuxième type diffère de ce dernier, car le naphthalène participe à la réaction, ce qui engendre la formation d'hydronaphtalènes ($C_{10}H_{10}$). Pour cela, le naphthalène possède un rôle actif pendant la réaction. Les réactions classées dans ce groupe sont celles capables de remplacer un hydrogène du cycle aromatique par un sodium. Elles comprennent les réactions avec l'eau, les alcools et les autres composés organiques. Par conséquent, le naphthalène est réduit au dihydronaphtalène. Par exemple, le hydronaphtalène est formé lorsque le sodium naphthalène réagit avec l'acétylène :



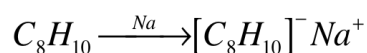
Une restriction à la préparation du sodium naphthalène est la durée de vie de l'ion radicalaire, qui se dégrade rapidement par les réactions secondaires. En utilisant le diméthyle glycol éther comme solvant, la destruction du réactif est causée par le solvant lui-même. L'éther dégrade l'ion radical dans une réaction qui s'amorce lentement, à température ambiante, pour donner lieu à la formation du méthyle vinyle éther, de l'hydronaphtalène et d'un composé organique de sodium (Scott, Walker & Hansley, 1936). La solution perd sa couleur caractéristique de vert foncé et devient couleur marron. Scott *et al*, proposent l'équation suivante pour expliquer la disparition du radical:



De façon similaire, la réaction avec un alcool ($H(CH_2)_n - OH$) procède ainsi:



En utilisant une solution du réactif pour amorcer la réaction de synthèse, il y a besoin de préciser la concentration molaire de l'ion radical formé lors de la production du sodium naphthalène. À cette fin, l'utilisation d'un réactif en excès précise la quantité d'ions radicaux qui se forment, puisqu'elle sera égale à la concentration du réactif limitant consommé. Sachant que le sodium métallique devient plus facile à éliminer du milieu réactionnel, il est mis en excès pour assurer la consommation totale du naphthalène. La concentration en moles du sodium naphthalène sera égale au nombre de moles du naphthalène initial. En pratique, un excès d'environ 10 à 15% de sodium est suffisant.



D'abord, une quantité de 143,27g (1,12 mole) de naphthalène a été ajoutée à 500 ml du solvant 1,2 dimethoxyéthane préalablement séché et dégazé, et a été versée dans un ballon de 1 litre. Le mélange a été remué à l'aide d'un agitateur mécanique jusqu'à dissolution complète de la poudre.

Avant d'ajouter le sodium à la solution, il fallait enlever la couche d'oxyde déposée sur sa surface. Des lamelles très fines ont été découpées en enlevant la pellicule qui recouvrait le métal. Lorsque le morceau présente une brillance métallique, il est libre de la couche oxydée et le sodium est prêt à être utilisé. Un excès de 10 à 15% de sodium sur la quantité de moles du premier réactif a été pesé, c'est-à-dire entre 29 et 38g de Na. Les morceaux ont été réduits en cubes d'environ un à deux centimètres pour assurer plus de surface de réaction. Les petits morceaux ont été ajoutés à la solution de naphthalène sous forte agitation. Le volume a été ajusté à 800 ml en ajoutant du solvant dans le ballon.

La réaction qui se produit sur la surface métallique s'amorce dans une à trois minutes. L'agitation mécanique est réduite après le commencement de la formation du produit, facilement remarquable par un changement de couleur, légèrement vert au départ et qui devient par la suite

de plus en plus foncé. À une température entre 20 et 25°C, la réaction se termine en deux ou trois heures. Il faut enlever les morceaux de sodium qui n'ont pas réagi avec des pinces ou transvider la solution directement au milieu réactionnel suivant avec une canule, ce qui est normalement la procédure la plus sécuritaire.

2.2.1.2 La préparation de la solution de BBr_3

Les halogénures de bore (BY_3 , $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sont des acides de Lewis souvent utilisés en chimie organique dans plusieurs réactions de synthèse. Dans leur rôle d'acides de Lewis, ils forment des composés stables avec une base de Lewis, par exemple un éther ($\text{R} - \text{O} - \text{R}$). Il faut toujours faire attention aux réactions secondaires qui ont lieu lors de la manipulation du bromure de bore. Le BBr_3 réagit très rapidement avec l'eau en dégageant une grande quantité d'énergie. Si les solvants ne sont pas complètement secs, la chaleur qui se dégage lors de la dissolution du bromure de bore peut faire que la solution atteigne une température élevée. La préparation de solutions très diluées ne cause que l'élévation de la température par quelques degrés, mais pour la préparation des solutions plus concentrées, il faut enlever la chaleur libérée en refroidissant la solution par un moyen efficace. Dans cette étude, les solutions de bromure de bore ont été préparées avec diverses concentrations. La concentration de BBr_3 la plus élevée mise en exécution dans cette étude était de 125 g/l. La solution a été produite dans un réacteur équipé d'un système d'échangeur de chaleur. Avant d'injecter le BBr_3 dans le réacteur, la température du solvant a été abaissée à 0°C pour des raisons de sécurité.

La procédure expérimentale appliquée dans le réacteur de 2 litres a commencé par la préparation d'un environnement contrôlé exempt d'air et d'humidité. Le protocole qui précédait les étapes de la manipulation des réactifs visait à atteindre ces conditions. En tout temps, l'assemblage du réacteur a été maintenu sous un courant de gaz inerte. Nous avons suivi les étapes suivantes:

- 1 – Vidange du réacteur à l'aide d'une pompe à vide;
- 2 – Remplissage avec le gaz de service, l'argon;

3 – Vidange et remplissage de nouveau du réacteur pour assurer l'élimination complète de l'air.

4 – Injection de 600 ml du solvant par une canule en acier inoxydable.

5 – Refroidissement du solvant à 0°C.

6 – Injection de 100g de BBr_3 sous agitation. L'injection a été faite très lentement et en constante surveillance de la température du bain. Nous nous sommes assuré que le BBr_3 était complètement dissout avant de procéder à la prochaine étape.

2.2.1.3 Réaction de synthèse.

La synthèse des nanoparticules de bore a été réalisée par l'addition du réactif sodium naphthalène à une solution de BBr_3 préparée au préalable. La solution de sodium naphthalène a été injectée par différence de pression entre les contenants, en prenant soin de ne pas contaminer le milieu réactionnel par l'air extérieur. Un changement de couleur rapide du bain, qui a perdu sa couleur jaune, a été observé. La formation d'un sédiment blanc, déposé au fond du réacteur lorsque l'agitation a été arrêtée, a indiqué la présence du sel NaBr , produit secondaire de la réaction. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant une heure pour assurer une synthèse complète.

En analysant l'équation chimique de la synthèse, on remarque la production du NaBr et la régénération du naphthalène lorsque les nanoparticules de bore sont formées. Il faut donc séparer ces sous-produits dans l'étape que nous avons appelé la purification du produit de synthèse.

2.2.1.4 Enrobage de la nanoparticule par le composé organique.

La finition de l'étape précédente mène à la formation proprement dite des nanoparticules de bore. À ce moment-là, elles restent sous forme de réactif intermédiaire halogéné qui servira à une réaction de substitution du radical halogène par un groupe hydroxylé. Cela satisfait au

principe de production des nanoparticules stables protégées par une chaîne organique. Au cours de la réalisation de cette recherche, nous avons essayé trois composés hydroxylés différents, le butanediol en deux formes isométriques : le 1,4 butanediol et le 1,3 butanediol ; et l'alcool propargylique.

La substitution du groupe halogène se fait par une injection directe du composé hydroxylé dans le milieu réactionnel. Afin qu'une substitution complète des radicaux halogénés se produise, l'addition d'alcool est faite en excès par rapport au bilan stœchiométrique. Le mélange reste sous agitation à température ambiante pendant 24 heures.

2.2.1.5 Purification du produit

Une fois que l'étape de réaction du processus de synthèse est terminée, il faut purifier le composé de bore. Par rapport aux autres manipulations, cette étape est la plus laborieuse. La méthode appliquée pour fabriquer les nanoparticules mène à la production de grosses quantités de sous-produits. En regardant l'équation du bilan, on peut voir nettement que les produits secondaires se forment en plus grande quantité que les nanoparticules. Ceci est pourquoi nous avons essayé plusieurs méthodes pour enlever ces sous-produits. La documentation sur la synthèse étudiée n'était pas claire par rapport à la technique appliquée pour la purification. Cela a été une étape cruciale pour l'obtention de bons résultats dans ce travail de recherche. Lors des premières synthèses, le produit final montrait d'importants signaux de contamination, de dégradation, de modification des produits, tel que révélé par les analyses chimiques appropriées. Graduellement, nous avons appris que ces problèmes étaient reliés à cette étape du processus.

En effet, il y a trois produits secondaires qui constituent le mélange sortant de la réaction: le solvant, le naphtalène et le bromure de sodium. Il est impératif de se débarrasser le plus rapidement possible de ces constituants pour obtenir le résultat souhaité. Parmi ces composés, le sel (NaBr) est le plus facile à éliminer, car il est insoluble dans le 1,2 dimethoxyethane. Dans un premier regard, la décantation et la filtration sous vide du sel précipité semblait applicables pour

la séparation. La suite des événements a prouvé que cette méthode ne menait pas à de bons résultats. Quand le sel est enlevé en premier, il ne reste que le naphthalène dans la solution de particules de bore, ce qui amorce des réactions secondaires et la formation de contaminants. Le solvant, qui a une température d'ébullition d'environ 85°C, peut être séparé par évaporation sous vide. Le naphthalène est le composé le plus difficile à enlever. Même si ce produit a la propriété de sublimer à température relativement basse, l'application de cette méthode requiert des soins particuliers.

Les résultats d'analyses physico-chimiques mènent à conclure qu'une séparation inefficace génère un produit contaminé par les dérivés du naphthalène. Il a fallu effectuer une séparation par chromatographie en phase liquide du mélange pour bien comprendre la nature de ces contaminants. D'abord, nous avons posé l'hypothèse que ce soit le naphthalène qui contamine le produit, mais les propriétés du contaminant n'étaient pas les mêmes que ce dernier. Effectivement, le naphthalène devrait sublimer avec une facilité relative, mais ce n'est pas ce qu'il s'est produit. Les échantillons fractionnés du mélange ont été analysés en RMN et FTIR. Les résultats indiquaient clairement que les contaminants étaient formés par la décomposition du naphthalène, ce qui contribue à la formation d'un mélange intrinsèque avec le composé du bore. Ainsi, la séparation devient très difficile. Même après un deuxième passage dans une colonne chromatographique, l'échantillon n'était pas complètement libre du contaminant. Par la suite, nous avons compris que ces contaminants dérivés du naphthalène se formaient pendant l'étape de purification, quand le mélange était concentré, c'est-à-dire sans solvant et surtout si le NaBr avait été enlevé en premier. Il fallait donc développer une procédure de séparation plus efficace en éliminant les conditions favorables à la décomposition du naphthalène. Après avoir effectué ces modifications, la procédure expérimentale pour la purification du composé du bore comprenait les étapes suivantes :

- Évaporation du solvant à 50 °C sous vide ($1,7 \times 10^4$ Pa) dans un évaporateur rotatif.

- Sublimation du naphthalène dans un appareil spécialement conçu à cette fin, présenté dans la figure 2.5. Le procédé a été effectué sous vide à des températures proches de celle de la sublimation du naphthalène pur, c'est-à-dire 80°C, mais en prenant soin de ne pas le faire fondre. La sublimation a été faite lentement et a été divisée en plusieurs prélèvements du naphthalène sublimé. À chaque prélèvement, le mélange restant a été remué pour faciliter la prochaine sublimation. Plusieurs reprises ont été nécessaires pour une élimination complète. Pour assurer qu'il ne restait pas de naphthalène dans le mélange, la température a été montée à 100 °C à la fin du procédé.

- Extraction du composé de bore. Le mélange résultant était formé par le sel, le composé de bore et possiblement des traces de naphthalène. Le composé de bore a été récupéré par extraction en phase liquide. La poudre qui le contiennait a été mélangée avec de l'eau distillée pour se débarrasser du sel. Le mélange aqueux a été filtré sous vide pour éliminer les traces de naphthalène. Ensuite, il a été versé dans une ampoule à décanter et lavé avec de l'acétate d'éthyle. Le composé de bore a été entraîné par l'acétate d'éthyle et le sel de bore est resté dilué dans l'eau. Plusieurs extractions ont été nécessaires pour une récupération complète du composé. Suite à la décantation, la phase organique a été séchée dans du sulfate de sodium et filtrée sous vide. L'évaporation de l'acétate d'éthyle a produit un liquide visqueux de coloration entre l'orange foncé et le marron. Avant de soumettre le matériel aux tests de caractérisation, le composé a été séché dans un four à 55 °C sous vide pour assurer l'élimination complète de traces d'eau.

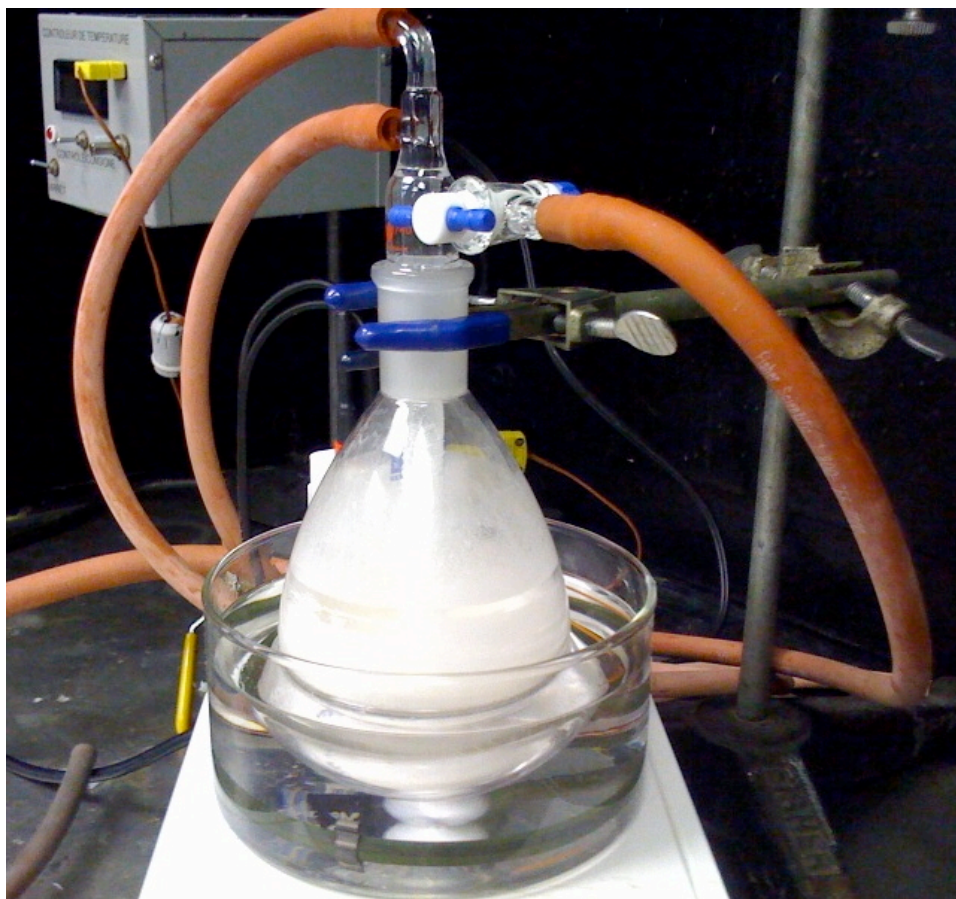


Figure 2.5 – Sublimation du naphthalène.

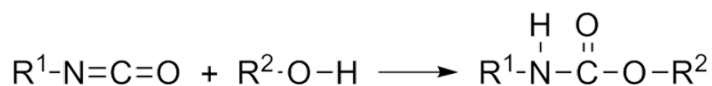
2.2.1.6 Caractérisation du composé de nanoparticules de bore

La résonance nucléaire magnétique (RMN) en proton et carbone 13 détermine la composition de la chaîne organique de l'alcool qui recouvre les particules. La liaison entre les particules de bore et le composé organique peut être caractérisée par la RMN en bore. Il est attendu que la formation d'un lien bore/oxygène se traduise, selon la littérature (Noth & Wrackmeyer, 1978.), par un déplacement chimique à 18,00 ppm. Des analyses complémentaires, telle la spectrométrie par infrarouge, mènent à la confirmation de la structure chimique, et de la présence de groupes fonctionnels qui caractérisent le composé. Une analyse de décomposition thermogravimétrique (TGA) donne le ratio bore/composé organique comparé à des essais faits à partir d'alcool pur.

2.2.1.7 Production de la matrice polymérique Bore/GAP.

Ce projet de recherche vise à acquérir la connaissance sur la chimie de production de nanoparticules de bore avec une surface modifiée par un composé organique fonctionnalisé, qui pourrait servir de carburant ou d'additif dans les formulations de carburants. Les étapes précédentes permettent la réalisation de cet objectif par la production de nanoparticules de bore enrobées par le butanediol. Il faut ensuite produire un composite solide, qui servira de carburant. Dans le domaine des carburants solides, les polyuréthanes de diverses formulations sont employés. La versatilité de ces matériaux permet de choisir les caractéristiques finales appropriées à des applications spécifiques. Par la réaction d'un diisocyanate avec un polyol énergétique, tel le GAP, on peut produire un composite solide de haute énergie de combustion. Le concept d'établir une liaison entre les nanoparticules de bore et un composé énergétique est important pour résoudre la problématique au sujet du brûlage efficace du bore posée dans ce mémoire. L'alliage bore/composé énergétique permettra de réaliser le plein potentiel du bore comme carburant, puisque dans cette formulation il reste protégé contre une oxydation excessive.

Le polyuréthane est un polymère qui contient un groupe uréthane dans sa structure. De façon générale, les uréthanes, aussi appelés carbamates, sont des fonctions organiques résultantes de la réaction entre l'isocyanate et un alcool, comme illustré par l'équation chimique suivante :



Quand la réaction entre un diisocyanate et un polyol est amorcée, il y a une polymérisation menant à la formation des polyuréthanes. Les propriétés du polymère formé dépendent du choix de l'isocyanate et des propriétés du polyol. Des mélanges de polyols peuvent aussi être employés, ce qui augmente la versatilité de ce type de polymère. Dans le cas du composite envisagé pour ce projet, nous avons utilisé un mélange de polymères énergétiques, soit le GAP triol et le GAP diol, ayant des masses molaires de 3612 g/mol et 2420 g/mol respectivement, un

composé de bore produit préalablement, et du TDI – toluène diisocyanate 80%. La réaction a été amorcée par un catalyseur d'étain, le DBTDL – « Dibutyl-tin dilaurate » (0,1 mol/l) en solution dans le dichlorométhane.

Les échantillons du polymère ont été préparés par un mélange manuel des composants, qui a été versé dans un moule de nylon. Ensuite, le moule a été placé au four pour terminer la réaction de polymérisation à 65 °C. Le bilan stœchiométrique pour la réaction de polymérisation est basé sur le ratio de groupes NCO par rapport au nombre de groupes OH du polyol. Nous avons pris un ratio NCO/OH égal à 1.2 pour avoir une réaction complète des sites hydroxyls présents sur les chaînes des polymères énergétiques. Deux polyols énergétiques ont été utilisés, donc le nombre de groupes OH équivalent pour ce mélange a dû être calculé. Le OH équivalent du mélange de GAP a été déterminé par l'expression :

$$EqOH_{mélange} = \frac{M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2}{f_1 \cdot x_1 + f_2 \cdot x_2}$$

Où :

M_1 = la masse molaire du composé 1

x_1 = la fraction molaire du composé 1

M_2 = la masse molaire du composé 2

f_1 = la fonctionnalité du composé 1

f_2 = la fonctionnalité du composé 2

Il y a deux méthodes principales de calcul pour les masses du polyol et de l'isocyanate pour la réaction de polymérisation :

a) La méthode du ratio moléculaire;

b) La fixation du niveau de NCO.

Pour la production directe du polyuréthane, c'est-à-dire faire le mélange en une seule étape, il est préférable d'utiliser la première méthode. En effet, on calcule les masses de chaque constituant du mélange par l'expression :

$$m_c = \frac{x_c \cdot Eq_c}{\sum_1^n (x_n Eq_n)} \cdot m_t$$

Où :

m_c = la masse du composé

m_t = la masse totale

Eq = OH équivalent

n = les nombres des composés dans le mélange

La fraction molaire du GAP triol par rapport au diol a été fixée à 0.7, afin d'obtenir un haut degré de réticulation du polymère. Le tableau 2.2 rend compte des valeurs calculées pour les mélanges. Le premier mélange est sans le composé de bore et le deuxième avec le bore. Ces échantillons ont été soumis à des essais de brûlage et de caractérisation visant à préciser la performance énergétique du nouveau produit.

Tableau 2.2 – Formulation du propergol

<div>Produits</div> <div>Eq_c</div> <div>Mélanges</div>		GAP 0,7 triol	Composé de bore	TDI	Total
		1205	144	87	
(1) avec bore 18g	x_c	0,7	0,3	1,2	
	$x_c \cdot \text{Eq}_c$	843,5	43,2	104,4	991,1
	M (g)	15,319	0,784	1,896	17,999
	mmoles	4,708	5,448	10,895	
(2) sans bore 18g	x_c	1,0	-	1,2	
	$x_c \cdot \text{Eq}_c$	1205	-	104,4	1309,4
	M (g)	16,564	-	1,435	17,999
	mmoles	5,090	-	8,246	

2.2.1.8 Caractérisation du composite Bore/GAP.

La méthodologie appliquée pour caractériser le composite formé par les nanoparticules de bore dans une matrice de polymère énergétique vise, obligatoirement, à mesurer l'énergie libérée par le processus de combustion. Établir une comparaison avec une formulation de propergol de chimie similaire est important afin d'évaluer la contribution directe et la performance du bore lors de la combustion. À cet effet, les deux formulations de propergol ont été soumises aux essais, permettant de mesurer l'énergie de décomposition, le pouvoir calorifique, et la vitesse de brûlage. Les techniques capables de donner ces informations sont respectivement la DSC, la

bombe calorimétrique à oxygène et la détermination de la vitesse linéaire de brûlage (« strand burner »).

2.3 La chromatographie liquide.

La procédure de purification du produit de synthèse telle qu'elle est décrite dans ce mémoire se rapporte à la façon la plus efficace que nous avons trouvé de faire cette séparation. Cependant, les résultats obtenus pendant les essais pratiques n'ont pas été toujours acceptables. La démarche de purification n'a pas réussi à isoler le produit de synthèse de manière satisfaisante. Ceci est pourquoi nous avons eu besoin de techniques auxiliaires pour comprendre l'origine des problèmes rencontrés. Puisque le produit semblait constitué de différents composés sous une forme de mélange, il fallait le séparer pour le caractériser et en connaître la composition. La chromatographie liquide a été utilisée à cette fin. Cette technique a été employée pour fractionner le mélange en ses constituants. L'identification et caractérisation de chaque constituant a permis de développer la procédure finale de purification.

La chromatographie a été développée à l'origine pour séparer des substances colorées (Chroma signifie couleur), la technique est de nos jours appliquée pour séparer la plupart des types de substances mélangées, y compris celles qui sont incolores. Dans le cas où des substances incolores s'y trouvent, il faut employer une technique qui permet de visualiser les différents composés, donc un révélateur. Différentes méthodes physiques servent à cette fin, dont la visualisation sous une lumière ultraviolette, très souvent employée. Parmi les autres méthodes utilisées on retrouve : l'indice de réfraction, un réactif indicateur, et la mesure de la masse après évaporation de l'éluant. Dans le cas de cette étude, le composé de bore est visiblement coloré, mais les constituants dérivés du naphthalène ne le sont pas.

Le principe de base de la technique de chromatographie réside dans la différence d'un soluté envers une phase stationnaire et la phase mobile, l'éluant. Un constituant est séparé des autres solutés selon son affinité pour ces phases. Pour que les constituants puissent se séparer

efficacement, il faut trouver les bonnes conditions pour les phases mobiles et phases stationnaires. Comme il n'existe pas de règles définies pour préciser ces conditions, on considère la chromatographie en colonne une méthode passablement empirique d'essai et erreur.

La chromatographie est une étude plutôt empirique, d'une telle façon qu'il a été nécessaire de faire plusieurs essais avant de déterminer les bonnes conditions expérimentales pour fractionner le mélange de la synthèse du bore. Le choix d'un gel de silice pour composer la phase stationnaire s'est justifié par son pouvoir d'absorber les constituants fortement polaires. Par conséquence, les nanoparticules enrobées par le BDO ayant un groupe OH resteront absorbées lorsqu'un éluant non polaire passe à travers la colonne. En effet, un éluant non polaire entraîne les contaminants moins polaires non absorbés par le gel. Celui-ci devra être le premier à passer dans la colonne. Après avoir séparé ses composés, on change la polarité de l'éluant par l'addition d'un solvant plus polaire, commençant par un mélange de solvants et continuant jusqu'au solvant polaire pur. Tandis que l'éluant polaire a plus d'affinité pour la silice de la phase stationnaire que le produit qui a été retenu, ce dernier sera entraîné vers la sortie de la colonne.

Le choix des solvants a été fait suite à des essais préliminaires de chromatographie sur couche mince. La chromatographie sur couche mince utilise de très petites quantités de produit. La séparation de chaque constituant du mélange est observée à l'aide d'un colorant, comme illustré sur les chromatogrammes colorés par le permanganate de potassium (Figure 2.6a et 2.6b).

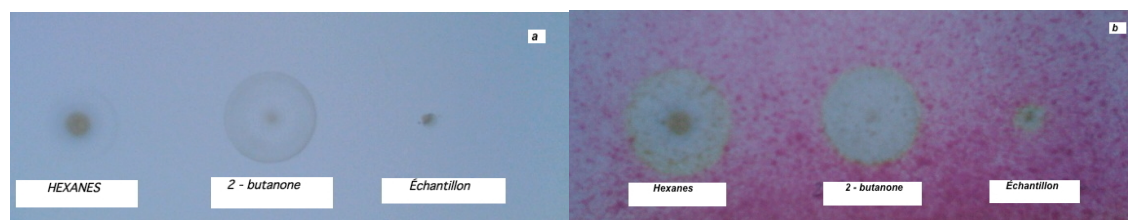


Figure 2.6a CCM- chromatogrammes sans colorant et figure 2.6b avec permanganate de potassium.

Avec les résultats obtenus de la CCM, l'hexane a été choisi comme le premier éluant pour ses bonnes propriétés de dissolution du naphthalène et ses produits dérivés. Le butanone se révèle le meilleur solvant pour récupérer le composé de bore. Après avoir rempli la colonne avec le gel de silice dans le premier solvant, une masse connue du mélange qui sera fractionné a été placée dans la colonne chromatographique, au dessus de la couche de silice. Par la suite, la séparation a été entreprise en versant le solvant dans la colonne, commençant par le moins polaire. La vanne a été ouverte et un échantillon a été prélevé à chaque 20 ml. Le changement de solvant a été fait à l'aide de l'observation visuelle du déplacement du constituant coloré dans la colonne. À la fin, les échantillons ont été analysés par CCM afin de regrouper les composés similaires. Cette première séparation a donné cinq échantillons numérotés de A à E. Le solvant a été évaporé et chaque fraction a été pesée. Les échantillons A et B n'ont pas été représentatifs par rapport à la masse totale admise dans la colonne, donc ils ont été éliminés. Les échantillons C, D et E ont été analysés en RMN ^{11}B pour vérifier la présence de nanoparticules.

Une deuxième séparation a été nécessaire pour purifier le composé de bore. Elle a été faite dans les mêmes conditions précédentes. Les résultats complets de cette étude et les conclusions sont présentés au troisième chapitre.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Autant ce projet de maîtrise peut être divisé en deux parties expérimentales, c'est-à-dire la synthèse de nanoparticules et la production du composé Bore/GAP, la présentation des résultats sera divisée dans ce chapitre en deux items correspondants. Il est évident que la réalisation de la deuxième partie dépend directement de la réussite de l'étape précédente.

3.1 Le composé de nanoparticules de bore/BDO.

La démarche de synthèse présentée au chapitre 2 se rapporte à la procédure finale développée pour obtenir les nanoparticules de bore. Cela veut dire qu'au cours des expériences, nous avons essayé différentes procédures. Le changement de constituant du composé a causé, évidemment, un changement des caractéristiques chimiques. De plus, les problèmes de contamination du produit de la synthèse ont imposé un long et laborieux travail de recherche pour y réussir. La procédure décrite dans ce mémoire est le résultat d'un long travail de recherche expérimental et théorique. Bien que le résultat de chaque essai ait contribué à l'amélioration du processus, ici sont présentés les résultats qui se rapportent au composé de nanoparticules de bore que nous avons réussi à purifier, puisqu'ils sont plus pertinents aux objectifs de la recherche.

L'approche envisagée pour le développement de la synthèse peut être divisée en quatre parties expérimentales. D'abord, nous avons suivi la démarche proposée dans la publication étudiée, puis nous avons essayé de recouvrir les nanoparticules avec de l'octanol. Dans un premier temps, nous ne voulions que prendre connaissance de la chimie et des détails de la mise en place de la réaction. Lorsque nous avons réussi à maîtriser les techniques nécessaires à la manipulation des réactifs et à la préparation des composés intermédiaires, nous nous sommes lancés dans une deuxième séance d'essais. Cette partie des expériences marque l'expérimentation de la substitution d'alcool monofonctionnel par le BDO et l'alcool propargylique. Un autre groupe d'expériences a été entrepris pour évaluer l'influence de la stœchiométrie de la réaction sur la

concentration de bore dans la particule. Finalement, un agrandissement à l'échelle de la synthèse visant à produire une quantité suffisante de nanoparticules pour la production du composé Bore/GAP a été entrepris. À cette fin, nous avons planifié la production du composé de bore dans un réacteur de 1,8 l de volume utile.

3.1.1 La résonance magnétique nucléaire

La caractérisation des nanoparticules de bore enrobées par le composé organique a été faite principalement par la résonance magnétique nucléaire - RMN. Une analyse en ^{11}B RMN permet d'évaluer la présence du bore dans le composé ainsi que déterminer les liens établis avec d'autres nucléons. Cette technique est la plus importante pour la caractérisation des produits de la synthèse étudiée. Dans le cas présent, un pic vers 18.89 ppm (RMN ^{11}B) a été enregistré, celui qui précise la liaison de la particule avec l'oxygène du groupe hydroxylé du diol. Ce déplacement chimique est une caractéristique de la liaison B – OR, où le R est un radical alkyl ($-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$). Par exemple, dans la littérature, la RMN ^{11}B pour le composé $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ montre un pic à $\delta = 18.0$ ppm par rapport à la référence $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (Noth, H., Wrackmeyer B., 1978). Le déplacement chimique peut varier autour de 18.00 ppm selon le solvant utilisé et la précision de l'appareil d'analyse, donc le déplacement à $\delta = 18.8$ ppm indique effectivement la liaison de la particule de bore avec le diol. La figure 3.1 présente le spectre ^{11}B RMN.

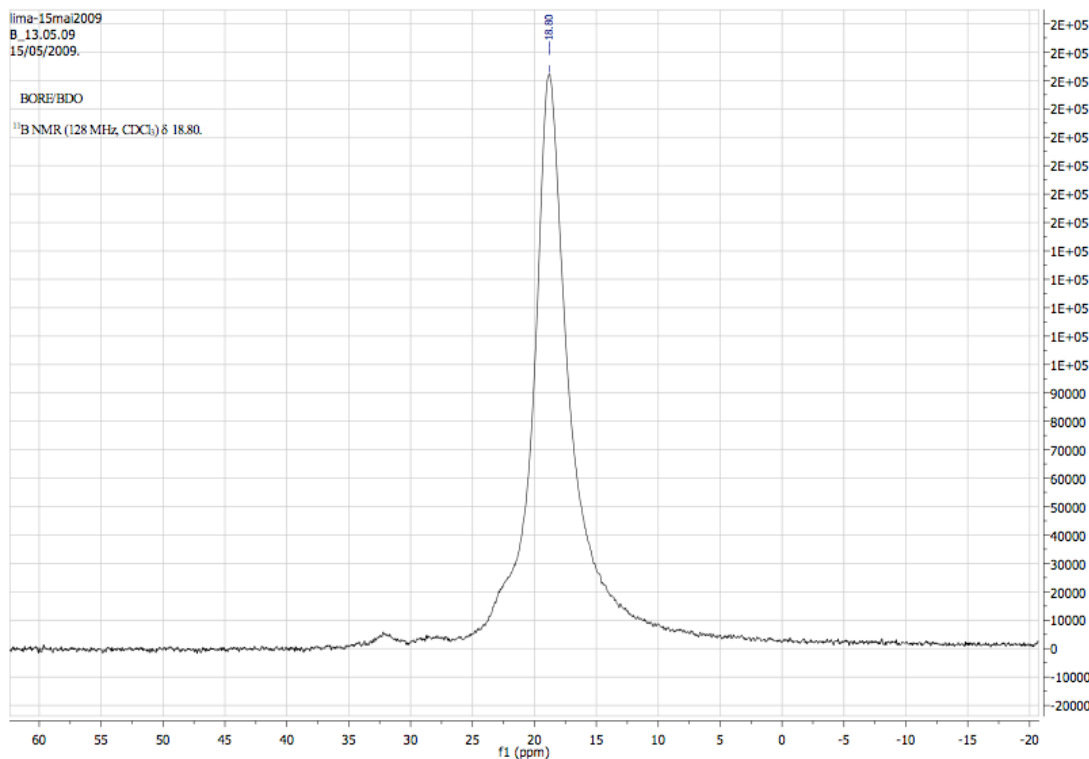


Figure 3.1 – Résonance magnétique nucléaire (^{13}B RMN, 128 MHz , CDCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ Std)

Les analyses de RMN en ^{13}C et ^1H complètent les informations qui caractérisent le composé. Ces spectres servent à identifier la chaîne organique de l'alcool qui recouvre les particules. Quand on compare les déplacements chimiques du carbone et hydrogène avec les valeurs caractéristiques du diol employé, sa structure moléculaire se confirme. Le spectre de la RMN ^{13}C , sur la figure 3.2, montre les pics vers 29,68 ppm et 69,62 ppm qui correspondent respectivement aux carbones C^1/C^4 et C^2/C^3 de la chaîne du 1,4 butanediol $\text{HO}-^1\text{CH}_2-^2\text{CH}_2-^3\text{CH}_2-^4\text{CH}_2-\text{OH}$.

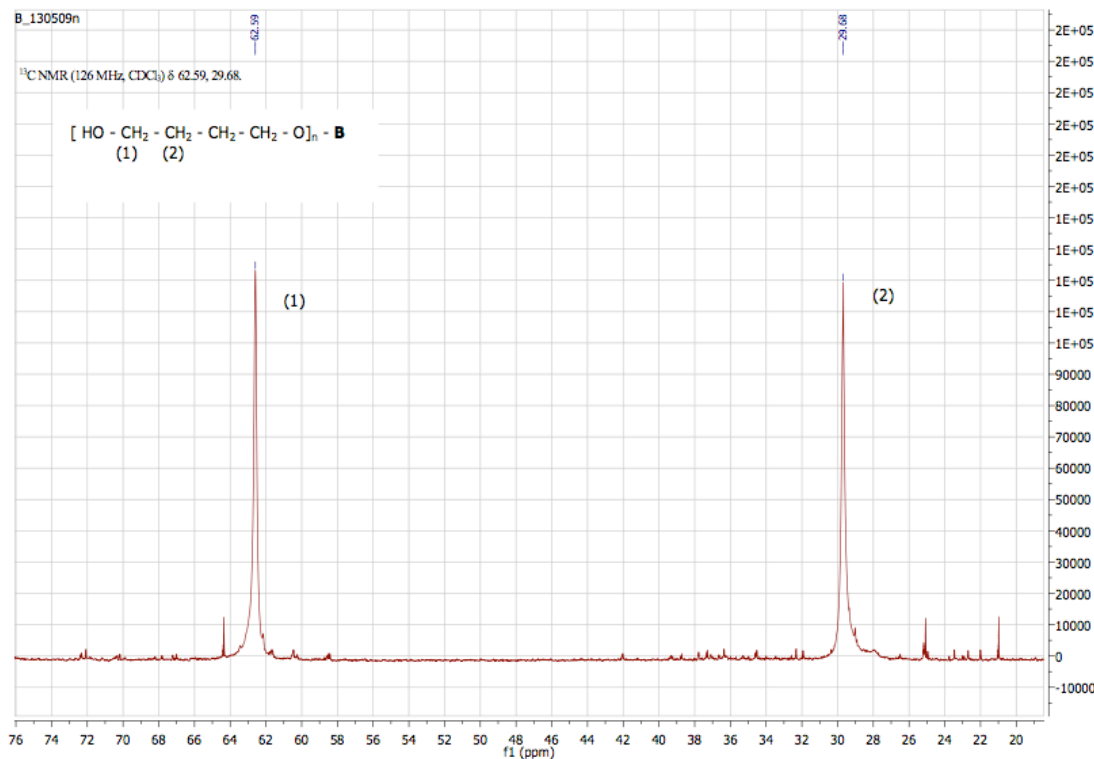


Figure 3.2 – Résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN, 126 MHz, CDCl_3)

Bien que les essais de RMN effectués sur les échantillons du produit aient révélé une structure chimique conforme attendue, il était essentiel d'observer la conservation du deuxième groupe OH présent sur le diol. Cette caractérisation n'est pas très précise lorsque la ^1H RMN est utilisée à cause des interférences du solvant (CDCl_3) et possiblement un changement dans l'environnement causé par les nanoparticules du bore. Le spectre de la ^1H RMN effectué dans le DMSO a été capable d'enregistrer le déplacement chimique attribué au proton du groupe OH à δ 4.5 ppm, comme démontré sur la figure 3.3b. La liaison du bore sur la molécule est le site d'un changement dû au déplacement chimique du proton du groupe CH_2 vers la gauche vers 3.73 ppm. On trouve dans la littérature une référence à ce type de lien pour une synthèse de polymère du bore (Matsumi & Ohno, 2007). Une comparaison entre les spectres du bore enrobé par le BDO et celle du BDO (Fig. 3.3) permet de conclure, par la présence du pic provenant du proton CH_2 du BDO, que dans l'échantillon analysé le composé de bore était mélangé avec le

butanediol. L'intégrale sur les pics des protons permet d'évaluer ce mélange en 1 : 3, c'est-à-dire une mole du composé du bore/BDO pour trois moles de BDO.

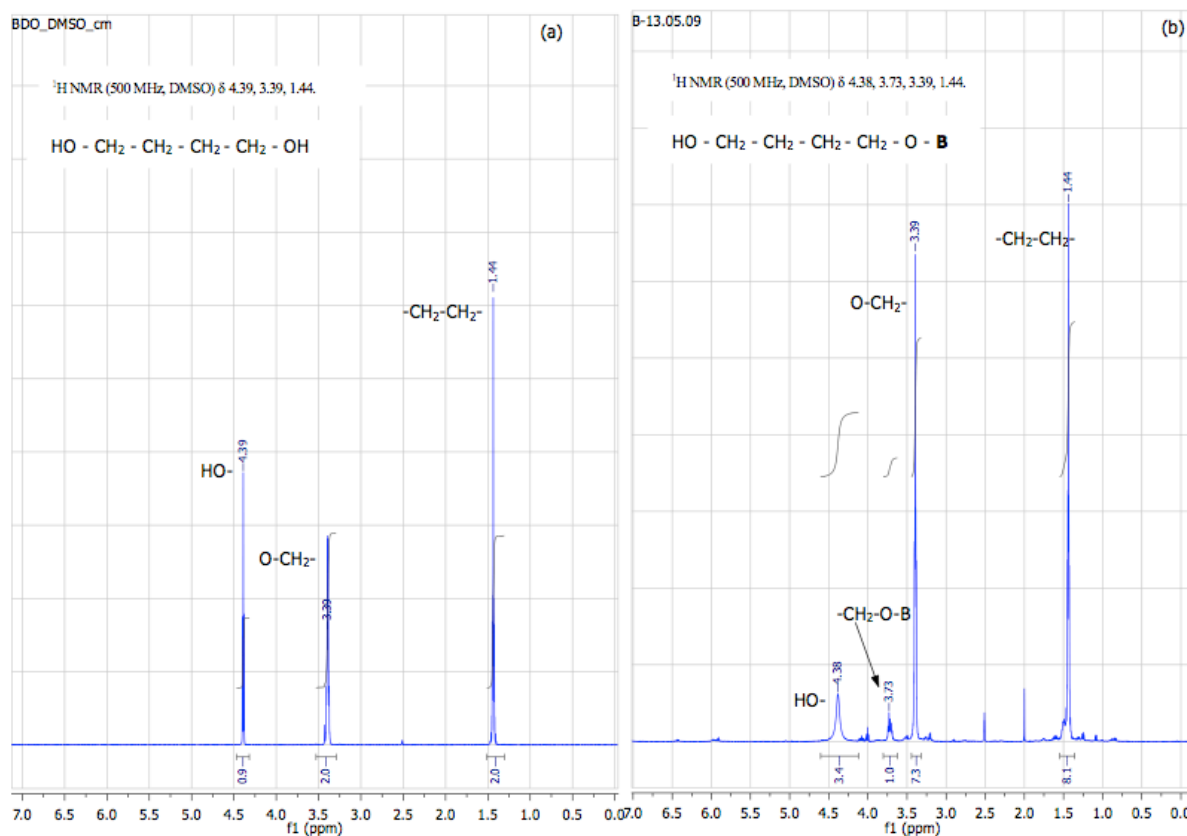


Figure 3.3 – (a) RMN (^1H RMN, 500MHz, DMSO) du BDO, (b) RMN (^1H RMN, 500MHz, DMSO) du composé de Bore/BDO.

Même si la RMN ^1H essayée dans le DMSO indique un déplacement chimique qui peut être attribué à l'hydrogène du groupe hydroxylé restant sur le diol, il faut lancer d'autres essais qui complètent cette information. La spectroscopie de l'infrarouge peut compléter l'information manquante. De façon générale les fonctions organiques sont bien caractérisées par cette technique. Spécifiquement, la fonction alcool est identifiée par une analyse en FTIR par une large bande vers $3100 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ (OH). Elle est confirmée par la vibration carbone/oxygène autour de 1050 cm^{-1} . Le graphique sur la figure 3.4 enregistre l'analyse en FTIR d'un échantillon du composé de bore. Il confirme que la structure chimique étudiée présente un groupe OH

caractéristique d'un alcool. Une comparaison avec la FTIR d'un échantillon du diol présenté sur la figure 3.5 révèle non seulement cette similarité, mais aussi un changement sur la courbe vers 1100 cm^{-1} attribué à la liaison bore/oxygène.

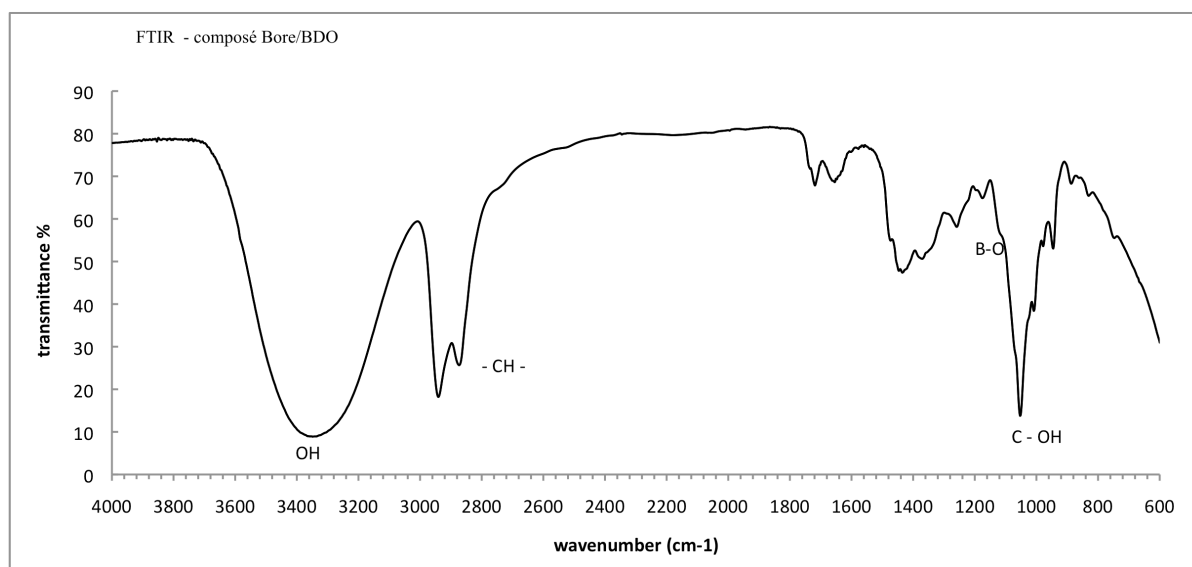


Figure 3.4 – Spectroscopie infrarouge – FTIR, composé bore/BDO

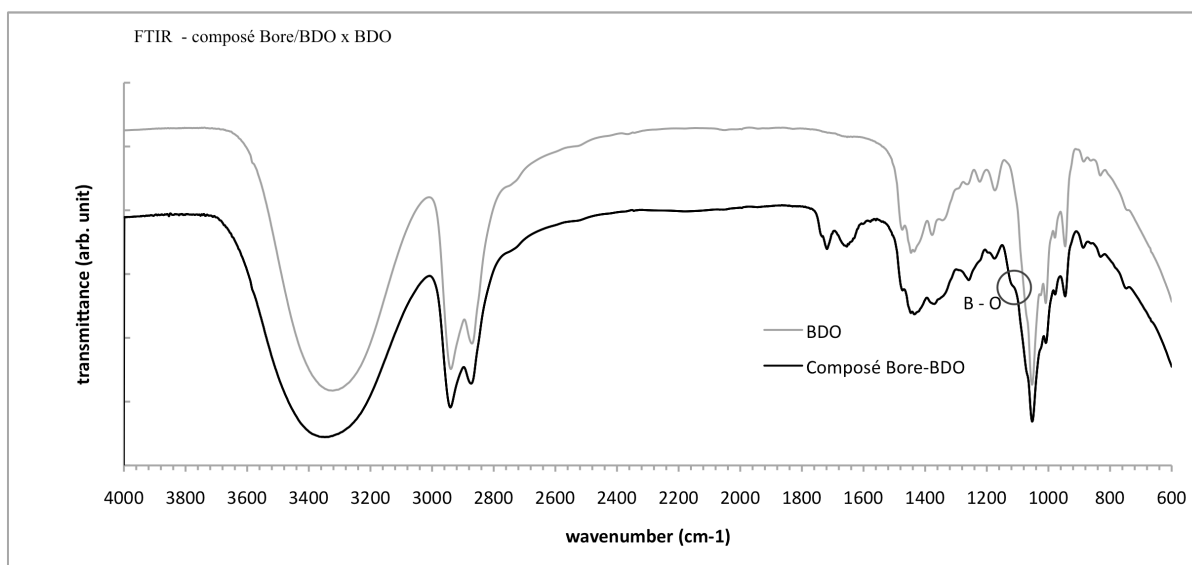


Figure 3.5 – Spectroscopie infrarouge – FTIR, comparaison avec BDO.

D'un point de vue chimique, ces essais donnent la confirmation de la formation d'un composé de bore et d'une chaîne organique ayant quatre carbones, deux oxygènes et neuf hydrogènes, structurés dans une forme semblable au BDO, donc un alcool substitué par le bore. Ceci emmène à conclure que la production de nanoparticules de bore enrobées par le BDO a été conforme aux prévisions. Cependant, ces résultats ne précisent pas la forme du bore dans ce composé. Il fallait vérifier si les nanoparticules avaient été dûment formées. Afin de constater la formation de particules nanométriques du bore, les échantillons du composé ont été observés par la microscopie électronique en transmission - MET. Par cette technique de microscopie, un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les images sont générées à partir des effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon. Le microscope utilisé est le MET à canon par l'effet de champ, JEOL 2100F 200 kV du Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)2.

La figure 3.6 contient des micrographes de MET à deux rapports optiques différents. De la figure à gauche, on peut voir que les particules, comme déposées sur la grille d'échantillon, sont trouvées dans un état non aggloméré, présentant une taille caractéristique environ de 5 nanomètre. La figure à droite montre la forme sphérique d'une particule simple.

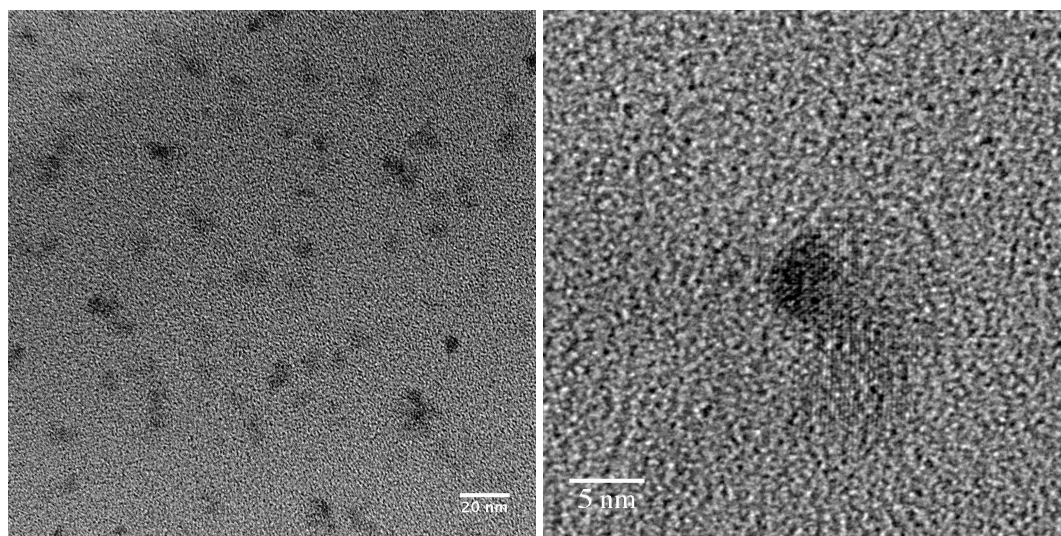


Figure 3.6 – MET microscopie électronique en transmission.

La composition chimique de l'échantillon a été estimée en observant le spectre de perte d'énergie. Cela est une technique d'analyse dans laquelle le matériau est exposé au faisceau d'électrons dans une plage relativement étroite. Certains de ces électrons seront soumis à des interactions inélastiques avec l'échantillon, ce qui signifie qu'ils perdront de l'énergie et que leurs trajectoires subiront une déflexion faible et aléatoire. Cette perte d'énergie peut être mesurée par un analyseur d'énergie qui l'interprète, pour finalement donner des informations sur l'échantillon. Les ionisations par perte d'électrons de la couche interne (k) sont particulièrement intéressantes pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon. Les éléments plus légers que le carbone sont difficiles à identifier par cette technique. Malgré cette difficulté, sur la figure 3.7 le spectre enregistre une perte énergie caractéristique du bore élémentaire. La confirmation de la composition en bore est donnée par les angles de dispersion qui ont été mesurés sur l'image en mode de diffraction (figure 3.8).

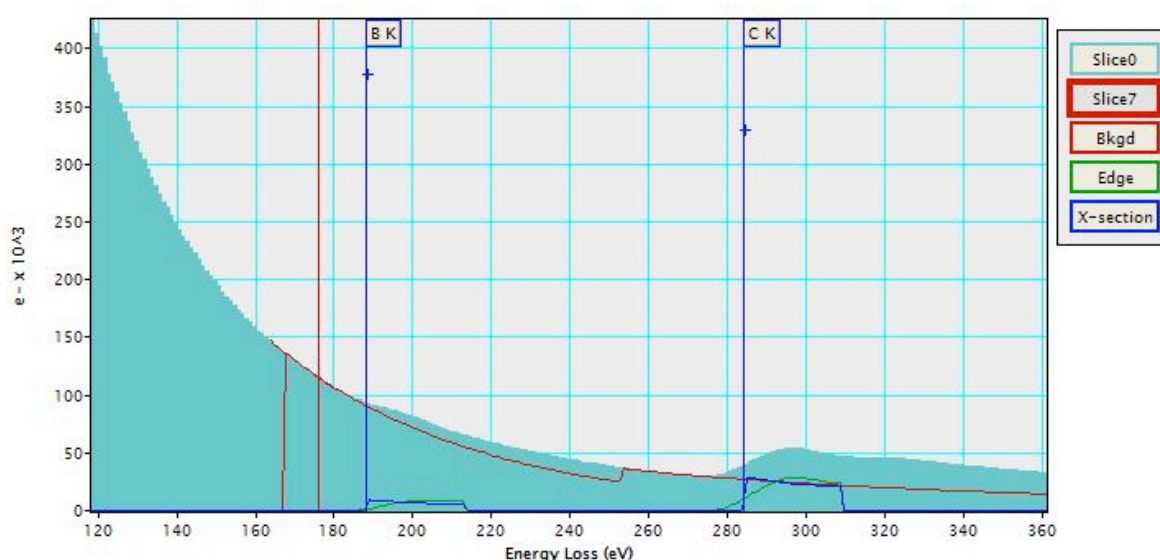


Figure 3.7 – Spectroscopie de pertes d'énergie. (EELS)

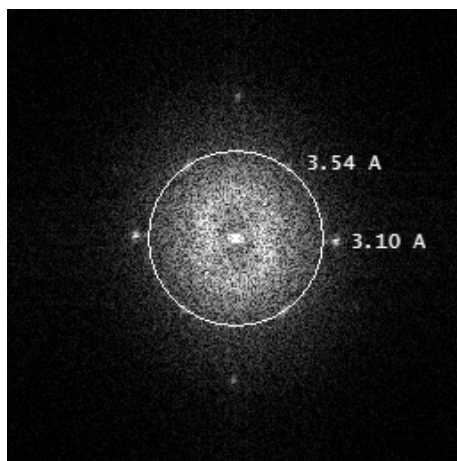


Figure 3.8 – Mesure des angles de dispersion

3.1.2 L'analyse thermogravimétrique – TGA

Le graphique de la figure 3.9 présente l'analyse thermogravimétrique faite à partir des échantillons du composé de bore/BDO et du BDO pur. La comparaison entre ces deux graphiques montre qu'après la décomposition du BDO vers 175°C, il reste un pourcentage de masse égale à 7,56%. La composition du résidu n'a pas été déterminée, mais on l'attribue à la masse de bore.

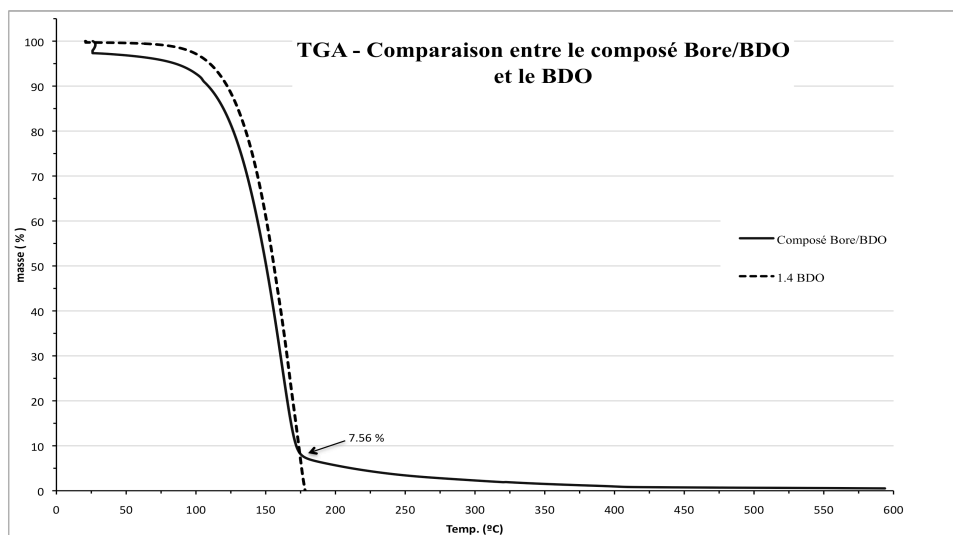


Figure 3.9 – TGA - Analyse thermogravimétrique Composé Bore/BDO vs BDO

3.1.3 Discussion sur la contamination du produit de la synthèse.

La problématique de contamination du produit de la synthèse a déjà été mentionnée au chapitre 2 lors de la description de la technique de chromatographie en colonne. Les résultats d'analyse présentés confirment une contamination. Rapporter ces résultats, malgré qu'ils aient été nuisibles au bon avancement de la recherche, peut aider dans les prochaines investigations sur le sujet. Il est remarquable que la littérature scientifique recense plutôt la réussite que les échecs d'une recherche. Cependant, dans ce cas, l'étude exhaustive des échecs des expériences a mené à l'acquisition de connaissances assez importantes, ce qui a permis de changer les procédures pour accomplir les objectifs.

Les techniques d'analyse employées donnent support à la caractérisation du produit final de synthèse. De plus, elles sont utilisées pour détecter les problèmes survenus pendant les essais. Ceci est le cas de l'analyse en RMN ^{11}B , qui a révélé trois pics (δ ppm) distincts pour le composé ou lieu d'un seul pic à 18,00 ppm. Ces déplacements chimiques, lorsqu'ils sont différents de la valeur attendue, caractérisent des changements dans les groupes organiques qui recouvrent la particule, soit par des liaisons à d'autres groupes qui ne sont pas l'alcool, soit par des modifications de la chaîne d'alcool par des réactions secondaires, telles des oxydations, ou des halogénations.

Les indices de la contamination ont été enregistrés pour différents composés de synthèse, donc la contamination est indépendante du composé, mais semble être dépendante du processus de synthèse. Cela est la première conclusion en vérifiant le résumé de différents essais de la synthèse, présenté dans le tableau 3.1. Les résultats prennent en compte le changement de paramètres de la réaction, tels le ratio, l'alcool substituant, le solvant pour solubilisation du produit, et le solvant utilisé pour la RMN. Les réponses sont enregistrées par les déplacements δ ppm et l'intégrale de la courbe.

Tableau 3.1 – Analyses de ^{11}B RMN

#	Alcool	Ratio	Solubilisation	^{11}B RMN		
				(δ ppm)	intégrale	solvant
1	n – octanol	5 : 1	hexane	17.88, 30.83	4.37, 1	CDCl_3
2	n – octanol	9 : 1	hexane	17.92, 30.83	1, 7.23	CDCl_3
3	n – octanol	5 : 1	hexane	18.03		CDCl_3
4	1.4 Butanediol	9 : 1	chloroforme	18.46, 28.25, 31.16		CDCl_3
5	1.4 Butanediol	5 : 1	hexane	18.09, 27.05, 31.18		CDCl_3
			2-butanone	18.01		CDCl_3
6	1.4 Butanediol	5 : 1	2-butanone/acétate d'éthyle 1 : 1	16.57		CDCl_3
7	Propargyl	5 : 1	Hexanes	18.19, 26.88		CDCl_3
8	Propargyl	5 : 1	Chloroforme	18.56, 28.25, 31.16		CDCl_3
9	1,3 butenodiol	5 : 1	hexanes	17.62, 27.04		CDCl_3
10	1,4 butenodiol	5 : 1	Acétate d'éthyle	18,80		CDCl_3

En faisant une corrélation entre les données d'entrée et de sortie, il est possible d'avoir quelques indices qui amènent à ébaucher un tableau de résolution du problème :

1. Toutes les analyses montrent un point autour de δ 18,00 ppm indépendant des autres paramètres de la réaction. Il indique la liaison B – O R qui demeuré intact.
2. L'expérience #3 montre le pic δ 18,03 résultant de la réaction directe de l'alcool avec le BBr_3 sans la formation de nanoparticules.
3. Deux autres pics apparaissent : le premier voisin à 27,00 ppm et un autre près de 30,00 ppm.

4. Ce dernier semble être conditionné à la solubilisation dans l'hexane, par conséquent, il est issu de molécules moins polaires. Le pic à 27,00 ppm apparaît lorsque le diol ou l'alcool propargylique ont été employés.
5. Par rapport à l'intensité du pic, l'augmentation d'aire est remarquable lorsque le ratio stœchiométrique est accru. Par exemple, comparez les essais #1 et #2, où les autres conditions sont inaltérées.
6. Les échantillons qui semblent purs sont ceux solubilisés dans un solvant plus polaire, dont le 2- butanone.

L'hypothèse d'occurrence de réactions secondaires pendant la synthèse est acceptable, car les composés organiques polyfonctionnels pourraient entraîner des réactions parasites à partir d'un deuxième groupe actif. L'évidence qui appuie cette hypothèse est la corrélation entre le type d'alcool utilisé et le déplacement chimique sur le spectre. Par exemple, le pic autour de $\delta = 27.19$ ppm (26.88 – 29.61 ppm) n'apparaît que dans les cas où les diols ou l'alcool propargylique ont été utilisés. Illustré ici par le spectre sur la figure 3.10, celui-ci est, possiblement, le résultat de la réaction de la deuxième fonction sur la chaîne chimique. Le spécimen – OH reste libre dans le cas du diol, ou la liaison triple ($C\equiv C$) propargylique. Ces centres réactifs pourront avoir été attaqués dans une réaction secondaire, qui aurait eu lieu après la réaction principale.

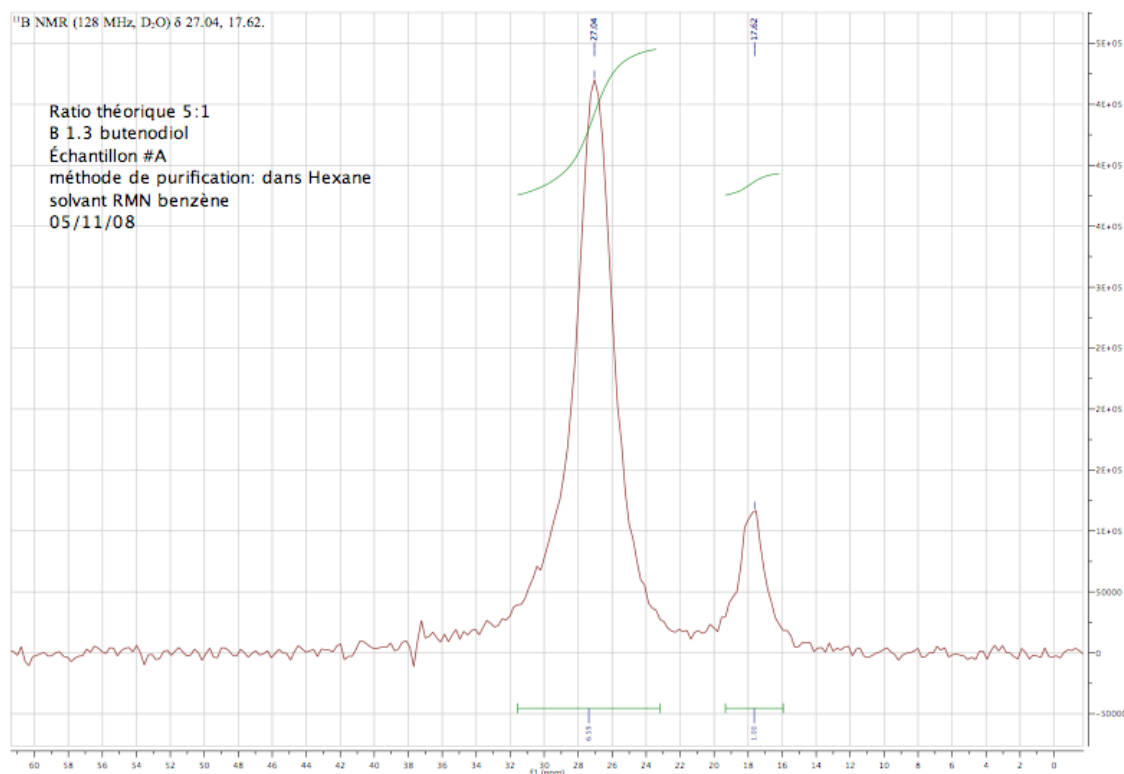
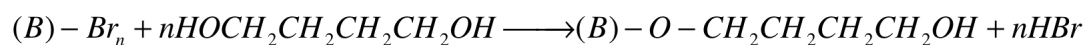
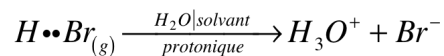


Figure 3.10 – ¹¹B RMN composé Bore/BDO

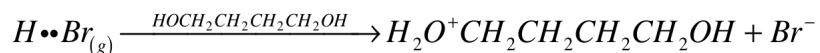
En principe, l'alcool doit substituer le brome attaché à la particule de bore ((B) - Br_n), pour la recouvrir en libérant le bromure d'hydrogène (HBr), cette fois-ci exemplifié par la réaction du 1,4 butanediol suivant l'équation chimique suivante:



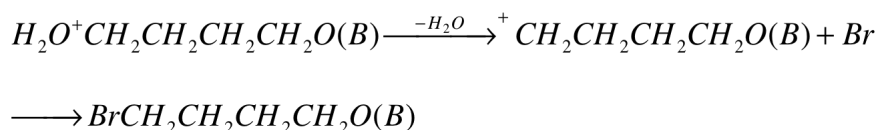
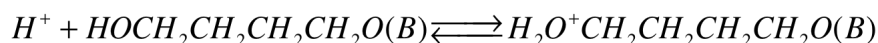
Le bromure d'hydrogène formé se transforme en acide bromhydrique par l'hydrolyse, ce qui amorce la réaction de substitution du deuxième groupe OH du diol par le radical halogène. La formation d'acide bromhydrique dépend du milieu réactionnel, qui doit être protonique. Dans ce cas, le solvant utilisé est aprotique et anhydre, cependant, l'excès d'alcool introduit au système peut favoriser l'hydrolyse du gaz bromure.



Cette fois-ci, par le propre alcool :



Une fois que l'acide bromhydrique est formé, la réaction de substitution se déroule selon un mécanisme du type SN^2 , dont la première étape est la protonation de l'alcool, suivi de la déshydratation et la formation du radical alkyl halogéné.



Le troisième déplacement chimique ($\delta = 31.06$ ppm) varie entre 30.83 et 31.27ppm (figure 3.11). Il apparaît dans les analyses où le produit a été solubilisé dans le hexane ou le chloroforme, mais n'apparaît pas pour l'échantillon de solvant plus polaire, tels que l'acétate d'éthyle ou le 2 – butanone. Dans la littérature, cette sorte de pic est reliée à liaison B – Aryle. (Matsumi, Ohno & Hiroyuki, 2007). Le même signal se trouve pour le composé $C_6H_5 - B - (OCH_2Br)_2$ ($\delta = 31.0$ ppm) (Noth & Wrackmeyer, 1978.).

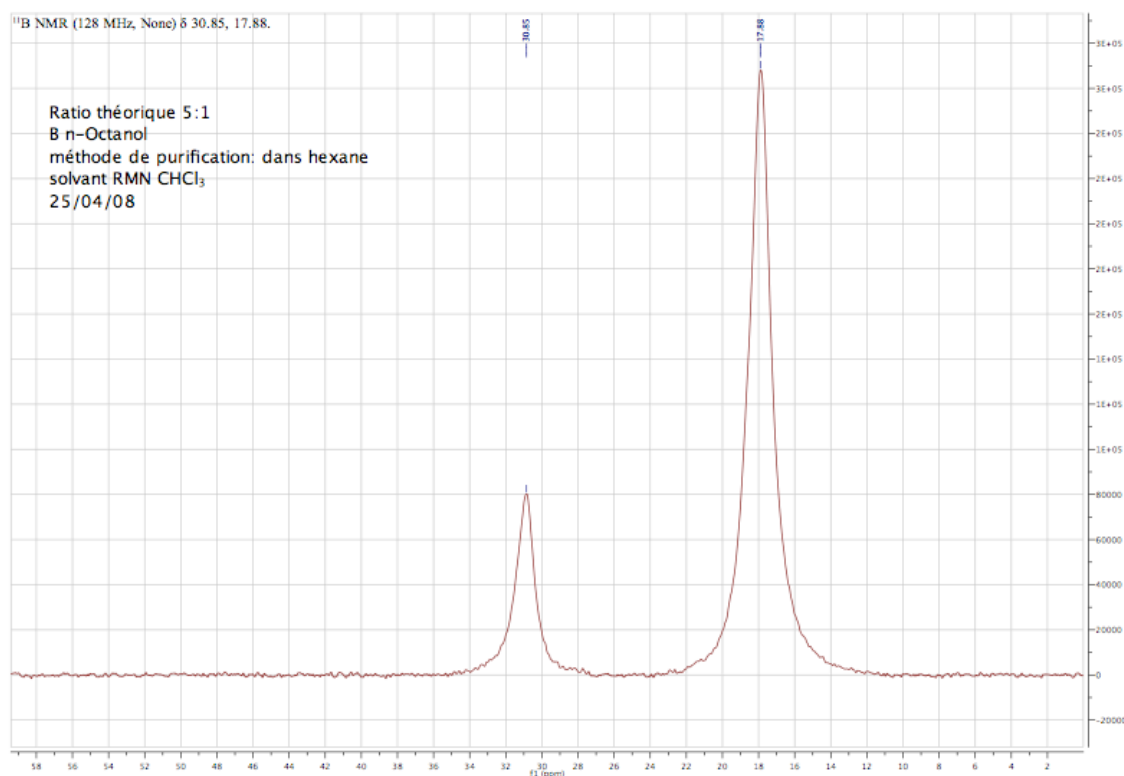


Figure 3.11 – ^{11}B RMN composé bore/Octanol

En fait, la synthèse de nanoparticules de bore, étudiée dans ce mémoire, est amorcée dans un milieu très concentré en composé aromatique, soit le naphthalène. Le naphthalène est en quantité molaire 14 fois plus grande que le produit final du bore. Une corrélation entre le ratio stœchiométrique du naphthalène et l'intensité du pic (31 ppm) est observée. Lors de l'amorçage des expériences pour concentrer la quantité de bore dans la particule², où le ratio (Na : Br) était 9 : 1, le signal à 31 ppm a augmenté, comme on peut voir sur la figure 3.12, ce qui permet d'affirmer que la contamination est dépendante de la concentration du naphthalène. Elle a aussi été identifiée par les analyses en RMN ^{13}C et ^1H , qui montrent des pics relatifs au naphthalène et ses composés, également confirmé par la spectroscopie de l'IR (figure 3.13) par les pics 3053, 3019, 1500, 1987, 1950 cm^{-1} , qui caractérisent le noyau aromatique monosubstitué (Colthup, Daly & Wiberley, 1990).

² Remarque : expérience 2 dans le tableau 3.1

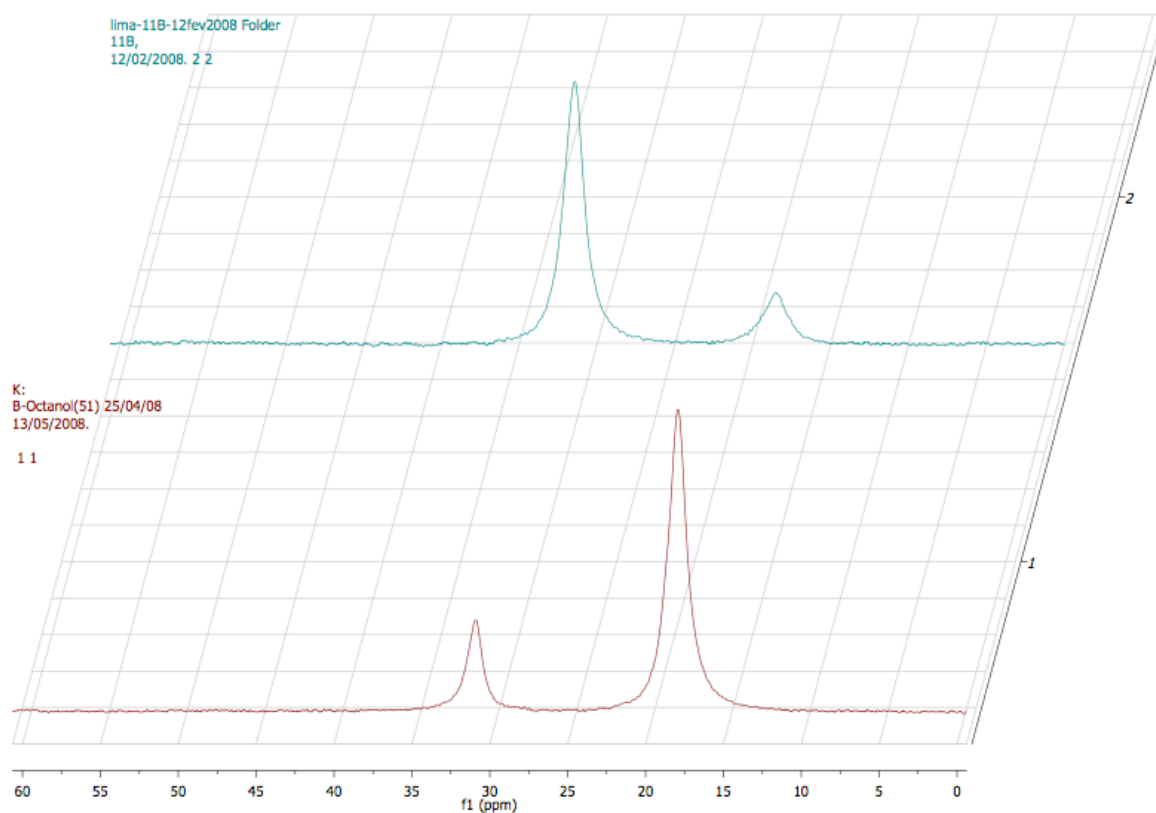


Figure 3.12 – ^{11}B RMN comparaison entre le ratio 5 :1 et 9 :1 (Na :Br).

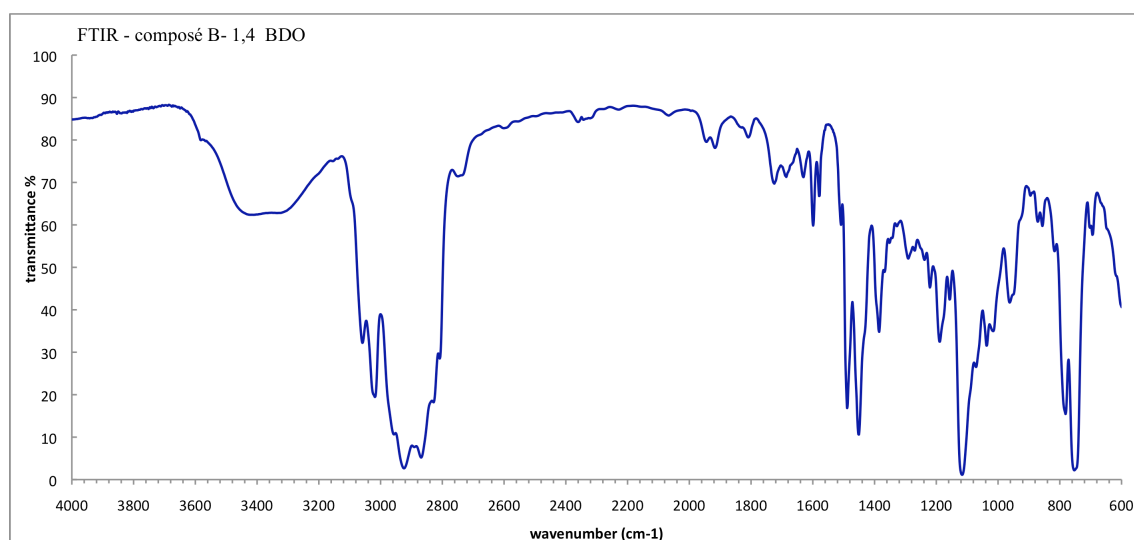


Figure 3.13 – Spectroscopie d'infrarouge FTIR – B/BDO.

Une importante observation faite lors de la tentative de débarras du naphthalène renforce l'hypothèse de réaction entre le naphthalène et le produit. Cette observation est la fusion du naphthalène lorsque la température dépasse 80°C (point de fusion du naphthalène). Le naphthalène fondu rend l'amorçage de réactions secondaires qui mènent à la formation de ses composés plus facile. En-dessous de 80°C la sublimation ne se déroule que lentement et des traces de naphthalène sont trouvées dans le produit, indiquant que la sublimation n'a pas été complète. La démarche entreprise a donc été d'augmenter la température au-dessus de 80°C.

Même après avoir amassé toutes ces informations à cause de la contamination, et d'avoir posé les hypothèses pour les expliquer, il fallait encore savoir si la contamination par le naphthalène s'agissait d'un mélange physique ou s'il y avait formation d'un composite avec le naphthalène, c'est-à-dire un produit d'une réaction chimique. Pour cette première partie de discussion, nous concluons que la méthode utilisée pour se débarrasser du naphthalène n'a pas été efficace. La possibilité d'avoir un deuxième contaminant provenu de la réaction du brome a été considérée, mais en proportion considérablement inférieure à celle du naphthalène. La question était de savoir si le naphthalène avait établi une liaison chimique ou s'il était simplement resté déposé sur les particules. La réponse a guidé la solution pour la bonne démarche de purification du produit de synthèse du bore.

Comme présenté au chapitre 2, la chromatographie liquide est la technique choisie pour décomposer le mélange en ses différents constituants. Les résultats obtenus de l'étude de chaque composant sont présentés ci-dessous. Tel expliqué dans la présentation de la technique, la chromatographie liquide permet la séparation physique des différents produits issus de la réaction. Le mélange a été décomposé en cinq échantillons dans une première séparation, identifiés de A à E. La première analyse concerne la masse de ces échantillons. La quantité de matériel des échantillons A et B n'était pas assez grande pour une analyse en RMN. Les échantillons C, D et E ont été analysés par la RMN ^{11}B . Le résultat a montré qu'il n'y avait pas une quantité significative de bore dans les échantillons C et D. Seul l'échantillon E est un composé du bore. Malgré ce premier résultat, les analyses complémentaires de ^{13}C RMN, ^1H RMN et la FTIR ont montré que l'échantillon E n'était pas encore pur. Sur le spectre de la FTIR,

le composé aromatique, donc dérivé du naphthalène, est facilement identifié par les bandes d'absorption vers 3000 à 3100 cm^{-1} .

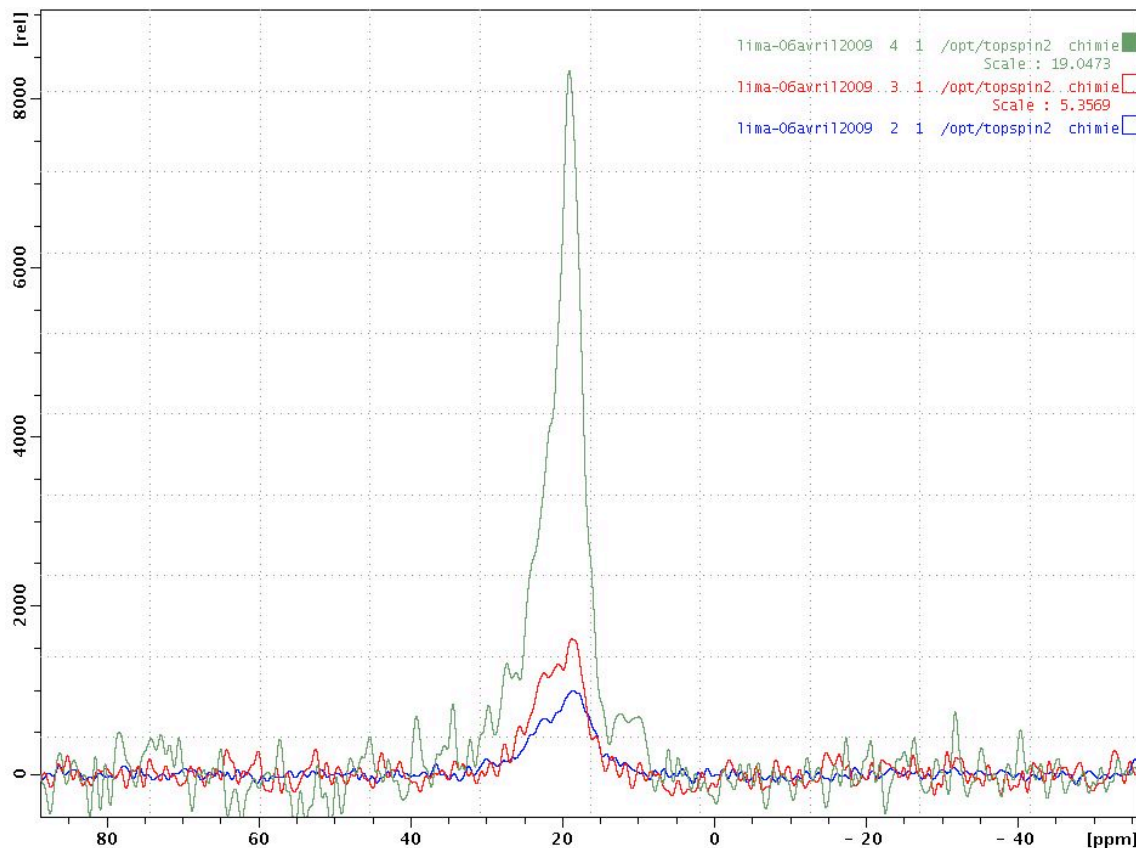


Figure 3.14 – ^{11}B RMN comparaison entre les échantillons E₁, E₂ et E₃.

Une deuxième séparation a été faite à partir de l'échantillon E. En sachant que les fractions moins polaires ne contiennent pas de bore, seulement les fractions plus polaires ont été analysées en RMN. Les échantillons issus de cette deuxième séparation sont E₁, E₂ et E₃. À partir des résultats de la RMN du bore de ces échantillons, nous avons tracé le graphique de la figure 3.14, qui résume une analyse quantitative sur la concentration du bore. Cette concentration augmente de E₁ à E₃, avec la polarité du composé. L'échantillon E₃ est 19 fois plus concentré en bore que l'échantillon E₁.

Le résultat final montre une grande quantité des composés du naphthalène dans le mélange, car plus de 70% du mélange a été solubilisé dans l'hexane. Par contre, même après la deuxième

séparation, les composés restent contaminés par le naphthalène de telle façon que nous n'avons pas réussi à isoler un composé pur de bore. Malgré ce résultat, l'étude révèle une importante étape pour confirmer l'occurrence des réactions secondaires qui se produisent lors de la synthèse. Les graphiques de FTIR des échantillons C, D, E, E₁, E₂ et E₃, sont tracés sur la figure 3.15 pour des fins de comparaison.

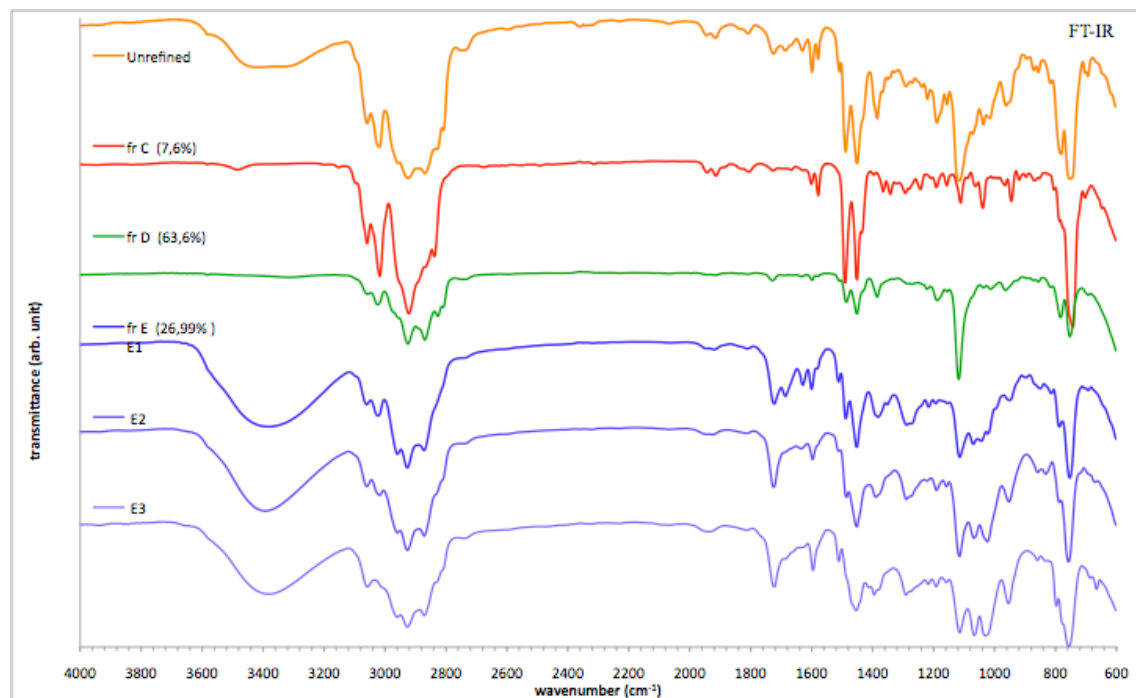


Figure 3.15 – FTIR – Composés séparés par la chromatographie liquide.

Même si le composé du bore a été concentré dans les échantillons E₁, E₂ et E₃, la présence de groupes de naphthalène est également identifiée dans ces échantillons par la FTIR. Il semble que le naphthalène a formé un lien avec les composés du bore de façon que la séparation par les moyens appliqués n'ait été possible.

La conclusion finale de l'étude par la chromatographie liquide peut être résumée en deux points principaux:

1. L'hypothèse de formation d'un mélange de produits lors de la purification est supportée. Le mélange comprend plusieurs composés différents, certains sont formés de bore, d'autres ne contiennent pas de cet élément.

2. Effectivement, les nanoparticules de bore sont enrobées par le BDO, malgré la contamination du naphthalène. La concentration du bore est directement proportionnelle à l'augmentation des groupes OH dans le composé, puis la polarité augmente de E₁ à E₃. Le groupe OH n'était pas présent dans les échantillons C et D. Le composé Bore/BDO a un caractère polaire, soluble dans les solvants polaires tel que l'acétate d'éthyle.

Ces résultats ont été déterminants pour le développement de la démarche de purification du composé de nanoparticules de bore. Même si l'étude ne précise pas le mécanisme de réaction pour la formation des dérivés naphthaléniques, l'hypothèse qu'une réaction secondaire ait lieu après l'évaporation du solvant est supportée. La fusion du naphthalène lors de la sublimation contribue à la cinétique de cette réaction. Par la suite, la procédure a été modifiée afin d'éviter la fusion du naphthalène. À cette fin, un nouvel appareil a été pris pour la sublimation. Encore basé sur cette étude, l'hexane a été remplacé par l'acétate d'éthyle et finalement nous avons réussi à obtenir du composé de bore pur, c'est-à-dire sans les composés naphthaléniques. Les analyses, en ¹¹B RMN, ¹³C RMN, ¹H RMN et FTIR, présentées au début de ce chapitre, confirment la présence d'un composé formé par le bore et le BDO.

3.2 Composite GAP/Bore.

La formulation du polymère GAP/bore a été produite à partir de ce dernier composé de bore libre de contaminants. À fin de comparaison, deux échantillons ont été produits, le premier sans le composé de bore et le deuxième avec le bore. Ils sont appelés GAP propergol et GAP/bore propergol respectivement. Ces échantillons ont été soumis aux tests suivants :

a – La Calorimétrie différentielle à balayage (DSC – Differential scanning calorimetry, en anglais) est une technique de caractérisation de matériaux qui mesure la différence des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence. Elle utilise ces valeurs différentielles pour déterminer les transitions de phase telle que la température de transition vitreuse (T_g). Dans le cas du matériau étudié, la caractérisation est faite par la mesure de l'enthalpie de réaction. Spécifiquement, l'enthalpie de décomposition du groupe azoture (N_3) du polymère énergétique libère une importante quantité de chaleur à 240 °C. Les résultats mesurés sont présentés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Enthalpie de décomposition des propergols

Échantillon	Température (°C)	ΔH (kJ/g)
GAP/bore propergol	241,51	2,140
GAP propergol	241,49	2,506

En effet, la valeur mesurée pour la température de décomposition de GAP est en accord avec la valeur théorique. L'enthalpie de décomposition du N_3 est directement proportionnelle à la concentration molaire du GAP dans la formulation. Dans ce cas en particulier, les formulations sont différentes par rapport à cette concentration. La formulation du , GAP propergol ayant une concentration molaire 7,5 % plus grande, libère plus d'énergie lors de la décomposition.

b – Bombe calorimétrique d'oxygène. Il est important de connaître le pouvoir calorifique du nouveau carburant pour sa caractérisation. Cette mesure est déterminée par un essai de combustion à volume constant dans une bombe calorimétrique. Pour établir une comparaison, la chaleur de combustion a été mesurée pour les deux formulations du propergol. Cela permet de soustraire le dégagement de chaleur correspondant du GAP pur dans la formulation GAP/bore et estimer la chaleur de combustion contribué par les nanoparticules de bore. Le tableau 3.3 présente les valeurs mesurées.

Tableau 3.3 – Pouvoir calorifique des propergols avec et sans bore.

Échantillon	Chaleur de combustion kJ/g
GAP/bore propergol	20,469
GAP propergol	20,411

La chaleur de combustion du propergol avec les nanoparticules de bore est légèrement plus grande. Étant donné que les compositions ne sont pas égales par rapport à la concentration (moles/g) de GAP, l'évaluation plus précise est faite par la soustraction de l'énergie attribuée au brûlage du GAP pur. Les données de chaque formulation présentées dans le tableau 2.2 permettent d'effectuer ces calculs, qui estiment une valeur de 45 kJ/g pour les nanoparticules de bore.

c – La vitesse de combustion est un paramètre très important pour l'application finale du carburant. La conception d'un propulseur à propergol solide découle essentiellement de la poussée attendue. La poussée elle-même est le résultat de l'éjection de gaz provenant de la chambre de combustion. Le volume de gaz généré par le brûlage du propergol est une fonction de la vitesse de combustion et de la surface instantanée. Ces facteurs déterminent le débit massique du gaz expulsé par la formule suivante :

$$\dot{m} = \rho \cdot A_s \cdot V_c$$

où :

\dot{m} = débit massique (kg/s)

ρ = masse spécifique du propergol (kg/m³)

A_s = superficie instantanée (m^2)

V_c = la vitesse de combustion du propergol (m/s).

La vitesse de combustion (V_c), d'un propergol est dépendante de la pression, exprimée par la fonction exponentielle suivante :

$$V_c = A \cdot P^n$$

Il fallait trouver expérimentalement les coefficients A et n pour chaque formulation de propergol par des essais de brûlage à pression contrôlée. Les résultats ont permis la caractérisation du propergol à taux de brûlage et à une pression désignée. Cela est un paramètre très important pour la conception du moteur-fusée.

Les tirs ont été réalisés par la RDDC dans ses laboratoires spécialement équipés à cette fin. Les données, correspondant aux vitesses de brûlage pour les échantillons du GAP propergol et GAP/bore propergol, sont présentés dans le tableau 3.4

Tableau 3.4 Données de vitesse de combustion (« STRAND BURNER »).

MÉLANGE	TEMPÉRATURE (°C)		PRESSION (kPa)		TEMPS DE BRÛLAGE (s)		PRESSION (kPa)
	AVANT	APRÈS	AVANT	APRÈS	ÉCHANTILLON #1	ÉCHANTILLON #2	DEMANDE
GAP Propergol	18.2	22.2	13932	14077	2.977	3.002	13970
GAP Propergol	20.4	25.9	6983	7046	3.672	3.682	6985
GAP Propergol	21.3	26.3	3501	3548	6.178	6.189	3492
GAP Propergol / Bore	21.7	29.2	14021	14114	4.043	4.126	13970
GAP Propergol / Bore	22.5	31.3	6960	7056	4.726	4.706	6985
GAP Propergol / Bore	23.3	33.0	3525	3573	7.889	6.424	3492

À partir de ces données brutes, nous avons trouvé les coefficients de l'expression en traçant un graphique du log pression versus le log vitesse de brûlage et en considérant les relations mathématiques suivantes :

$$\log V_c = \log(A \cdot P^n)$$

$$\log V_c = \log A + n \cdot \log P$$

Par une régression linéaire, nous avons trouvé le A et le n. Les équations trouvées dans cette étude sont présentées dans la figure 3.16. Elles causent des courbes typiques pour le GAP propergol et le GAP/bore propergol, illustrés respectivement, par les équations (1) et (2) suivantes :

$$V_{c(GAP)} = 5,17 \times 10^{-5} P^{0,527} \quad (1)$$

$$V_{c(GAP/B)} = 1,18 \times 10^{-4} P^{0,406} \quad (2)$$

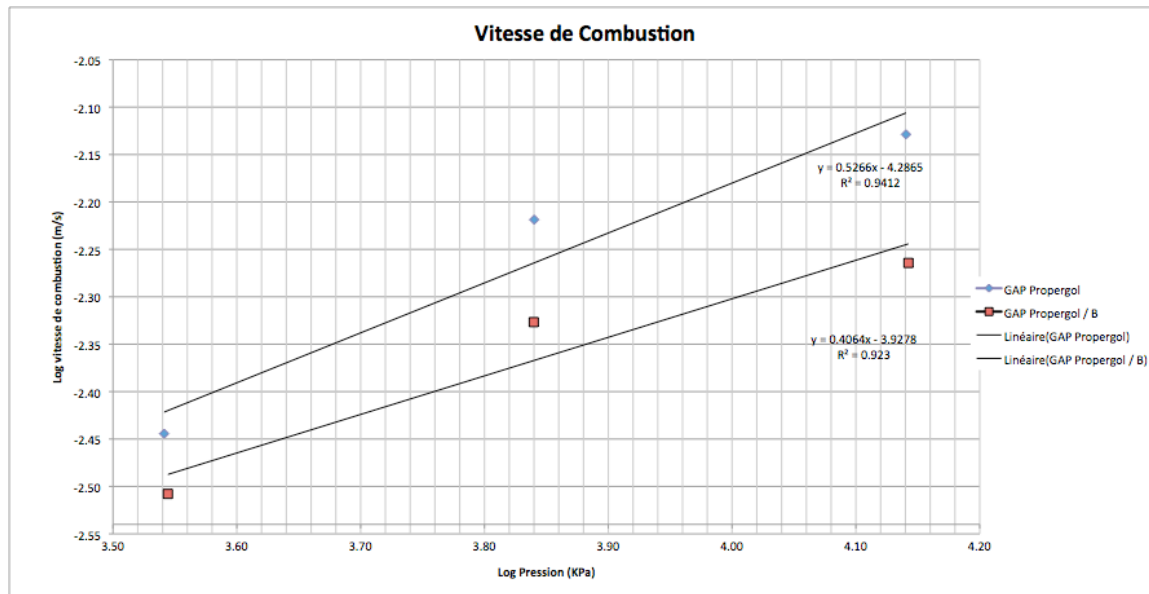


Figure 3.16 – Vitesse de combustion GAP propergol vs GAP/Bore Propergol

CHAPITRE 4

LES NANOPARTICULES DE BORE CARBURANT POUR LES GÉNÉRATEURS DE GAZ ET LES PROPERGOLS.

4.1 Présentation de l'article scientifique

Cet article a été soumis à la revue International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. Il sera publié dans le «**The Eighth International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion and Energetic Materials (8-ISICP)**». Il comprend la production de nanoparticules de bore enrobé dans le BDO et l'alliage au mélange de GAP triol et diol dans une matrice polymérique à base de polyuréthane. Afin de prendre connaissance de l'énergie produite par le composite Bore-GAP, des échantillons du composite ont été soumis à des essais du brûlage dans les laboratoires de la RDDC.

4.2 Boron Nanoparticles-rich Fuels for Gas Generators and Propellants

Ricardo José Pontes Lima¹, Charles Dubois¹, Oliver Mader², Robert Stowe³, Sophie Ringuette³.

1) École Polytechnique de Montréal, Montreal, Canada

2) Federal Office of Defence Technology and Procurement, Koblenz, Germany

3) Defence R&D Canada – Valcartier, Quebec City, Canada

4.2.1 Abstract

This study reports on the production and characterization of energetic polymer-capped boron for solid fuel applications. It is known that the addition of metal and metal-like particles to solid fuels and propellants can improve the performance of both rocket and airbreathing propulsion systems. Boron is very attractive for these applications due to its high heat of combustion on both a gravimetric (58 kJ/g) and volumetric (136 kJ/cm³) basis. However, the exploitation of the high theoretical energy of boron has been limited by a few undesirable properties of this metal. Among them, one notes the existence of a resilient oxide layer on the particle surface affecting the ignition and combustion of boron particles. The capping of boron nanoparticles with a polymer can provide a solution to the aforementioned problem. The use of an energetic polymer for that purpose can bring additional heat close to the surface of the nanoparticles and facilitate their ignition. In the present work, the boron nanoparticles were produced by the synthesis of surface-functionalized boron. The route was adapted to obtain additional hydroxyl-functional groups on the particles. These hydroxyl sites were used to graft a diisocyanate, and then produce an energetic polymer matrix based on polyurethane chemistry by addition of glycidyl azide polymer (GAP), resulting in boron nanoparticles coated by energetic polymers. This can lead to significantly enhanced boron particle combustion.

Keywords: Boron, GAP, fuel, nanoparticles.

4.2.2 Introduction

The use of metal and metal-like substances as fuels or fuel additives has been the subject of several studies since the 1940s [1-2]. Metal powders have long been used in the formulation of solid, liquid or slurry fuels and propellants to improve the performance of propulsion systems. The advantages of using metal fuels principally come from their high heats of combustion. Boron has very high gravimetric (58 kJ/g) and volumetric (136 kJ/cc) heating values. This clearly exceeds other metals or other conventional hydrocarbon fuels in both mass and volumetric energy production, as shown in Table 4.1 [3]. Several studies [4-5] show that, despite this great potential energy, boron has rarely achieved its potential in propulsion systems, whereas aluminum is commonly employed in the preparation of composite solid propellants. These studies on boron combustion suggest two major reasons for the reduction of performance of boron particle combustion. Firstly, the ignition of boron particles is significantly delayed by the presence of an oxide layer covering the particles; secondly, the energy release during the combustion of boron particles is reduced because of the formation of HBO_2 .

Table 4.1. Heat of combustion of metals.

Metal	Oxide	MW(metal)	ρ (metal)	Q	Q
		g.mol^{-1}	g.cm^{-3}	KJ.g^{-1}	KJ.cm^{-3}
Ag	Ag_2O	107.88	10.50	0.14	1.51
Al	Al_2O_3	26.98	2.70	31.05	83.84
B	B_2O_3	10.82	2.50	58.78	146.94
Be	BeO	9.01	1.85	66.45	123.00
Bi	Bi_2O_3	209.00	9.87	1.37	13.55
Ce	Ce_2O_3	140.13	6.80	6.49	44.18
Co	CoO	58.93	8.90	4.03	35.93
Cr	Cr_2O_3	52.01	7.14	10.95	78.24
Cu	CuO	63.54	8.93	2.45	21.94
Fe	Fe_2O_3	55.85	7.86	7.38	57.99
Hf	HfO_2	178.50	11.40	6.23	71.12
La	La_2O_3	138.92	6.15	6.45	39.70
Li	LiO_2	6.94	0.53	45.85	24.48
Mg	MgO	24.32	1.74	26.11	45.43
Mn	Mn_3O_4	54.94	7.30	8.41	61.46
Mo	MoO_3	95.95	9.01	7.76	69.95
Ni	NiO	58.69	8.90	4.08	36.35
Pb	Pb_3O_4	207.20	11.30	1.15	13.10
Pd	PdO	106.40	12.00	1.07	13.02
Pt	Pt_3O_4	195.09	21.40	0.43	9.81
Si	SiO_2	28.09	2.49	32.42	80.74
Sn	SnO_2	118.70	7.31	4.89	35.76
Ti	TiO_2	47.90	4.50	19.72	88.74
Zn	ZnO	65.38	7.14	5.35	38.27
Zr	ZrO_2	123.22	5.68	8.93	50.75

Source: A Survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications [6]

Early studies suggest different approaches in order to minimize the extent of these problems. Several researchers propose the addition of fluorine as an oxidizer into the combustion environment [7,8]. The mixed boron/fluorine combustion has the advantage of eliminating condensed phase products. A decrease in ignition delay times, total burning times of boron particles, and the formation of HBO_2 are also observed in fluorine-containing environments.

Although there is an advantage in the increased heat released in the case of fluorination, such a method is not practical because it is difficult to safely handle fluorine-containing species, which are often toxic and reactive, and thus, very limited experimental research has been conducted with this method.

As an alternative approach, Trunov *et al.* [9] proposed the combustion of boron-titanium powders based on the formation of the metastable nanocomposite materials, such as (2B + Ti), which are capable of highly exothermic metal-metalloid reactions to produce the boride (TiB_2). The authors compared the combustion of nanocomposite powders (2B+Ti) with the combustion of blended boron and titanium powders and with the combustion of aluminum in wet and dry gas environments. Both of the 2B+Ti fuels (nanocomposite and blended powders) achieved the highest rates of combustion, and the effect of the kinetic trap associated with the formation of HBO_2 was not detected. The formation of the relatively stable compound HBO_2 has been observed in water-containing, oxidizing environments and is associated with long ignition delays for boron combustion.

Nanosized materials have been the subject of many metal combustion studies. The majority of these studies were conducted with nanoparticles of aluminum. These investigations show that the reactivity of the particles increased with decreasing particle size. The combustion of boron nanoparticles was studied in an experimental investigation in the post flame region of a flat flame burner, conducted by Young G *et al.* [10]. According to this experimental study, boron particles burn in two consecutive combustion stages. The first boron combustion step was related to the removal of the oxide layer (B_2O_3), and is referred to as the ignition stage. Following this stage, the full-fledged combustion stage of the boron was observed. This stage is considered to be the combustion of clean pure boron particle. The ignition stage time was determined and compared to available data from other researchers employing micron-sized particles of boron. The authors concluded that the ignition stage time of boron nanoparticles was not substantially different from micron-sized particles.

In the present work, we propose to produce nanoparticles of boron capped by an energetic polymer based on glycidyl azide polymer. The use of this energetic polymer can bring additional heat closer to the surface of the nanoparticles and facilitate their ignition. It is anticipated that the enhanced dispersion of boron nanoparticles in the polymeric matrix will help reduce the ignition stage time.

4.2.3 Experimental Approach

The synthesis of the boron particles follows a synthetic route based on a halogenated precursor to produce functionalized boron nanoparticles, as suggested by Pickering *et al.* [11]. The original route was adapted to produce hydroxyl functional end groups on the surface of the boron particles. These end-groups make it possible to insert the boron nanoparticles into the energetic polymer matrix by a further in-situ polymerization step. The mechanism of the reaction involves the formation of an intermediate bromide-capped boron species. This intermediate compound is produced from the reduction of boron tribromide (BBr_3) by the action of sodium naphthalene. The sodium naphthalene is a reactive ion-compound produced in ether solvents by the direct reaction of sodium metal with naphthalene. For the formation of sodium naphthalene compound in the ether solvents, the use of a pure and dry solvent and a reasonably pure hydrocarbon were required because impurities such as alcohol or water carry out secondary reactions that destroy the ion-compound formed [12]. Figure 4.1 shows the chemical reaction leading to the formation of the sodium naphthalene ion. For this experiment, the naphthalene is 99% pure and the ether is anhydrous dimethoxyethane, as dried by molecular sieves. All chemicals were handled in an argon-filled glove box and the reactions were carried out using anhydrous techniques normally employed in organic synthesis.

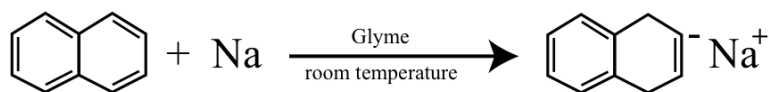


Figure 4.1 – Formation of sodium naphthalene.

The sodium naphthalene reacts with BBr_3 at room temperature to form the bromide-capped boron nanoparticles. Pickering *et al.* postulated that the reaction stoichiometry of 14 Na:15 Br results in small particles with a boron-atom-to-capping-agent ratio of 5:1. The initial halide-capped boron produced serves as an intermediate reagent to prepare the organic-capped boron nanoparticles. The substitution reaction of this intermediate reactive halide ($\text{B} - \text{Br}$) by an alcohol forms linkages ($\text{B} - \text{OR}$) at the surface of the boron nanoparticles. If it is desired that the linked organic compound has a free hydroxyl-functional end group, then bi-functional alcohols such as 1,4 butanediol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) are used. It is also expected that the substitution reaction can be selectively oriented to form hydroxyl end groups available on the particle surface, without intra-molecular loops. To achieve this objective, the alcohol was added in a slight excess. The result is the formation of the boron nanoparticles capped by hydroxyl-functionalized compound ($\text{B} - \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$) as shown in the figure 4.2.

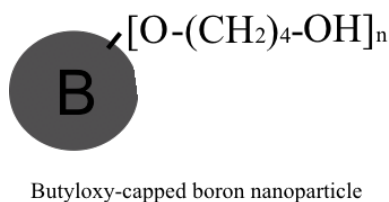


Figure 4.2 – Schematic view of butyloxy-capped boron nanoparticles

The butyloxy-capped boron nanoparticles produced by the previous adapted route were used to produce the energetic polymer matrix. The hydroxyl end groups of compound are exploited to copolymerize with the energetic polymer. The preparation of the polymer matrix was carried out by polyurethane chemistry. Polyurethanes are organic polymers characterized by the presence of the urethane linkage ($-\text{NHCOO}-$) and a typical polymerization is carried out by the reaction of a polyol with a diisocyanate [13]. Because of the large variety of the isocyanates and polyol prepolymers available, polyurethanes can be formulated by different compounding techniques to make a very large polyurethane family. The various final properties that can be produced by this process make polyurethanes a very versatile group of materials, with many final uses in the domestic and industrial fields. Polyurethane binders are frequently used in contemporary solid

rocket propellants, which partly justifies the choice of using this technology to reach the purpose of this project, which is producing an energetic polymer of increased fuel value.

4.2.4 Experimental methods.

4.2.4.1 Preparation of butyloxy-capped boron nanoparticles

Materials: 1,2 Dimethoxyethane anhydrous (glyme) (Sigma-Aldrich > 99%), ethyl acetate anhydrous (Sigma-Aldrich 99.8%) and 1,4 butanediol (Sigma-Aldrich, ReagentPlus® ≥ 99%) dry over molecular sieves 3A. Naphthalene (C₁₀H₈; Aldrich, scintillation grade ≥ 99%) and boron tribromide (BBr₃; Acros 99+%) were used without further purification. The boron tribromide is very corrosive and reacts violently with water. Sodium (Sigma-Aldrich, ACS reagent sticks dry) packaged under nitrogen. All chemicals were handled in an argon-filled glovebox. The reactions of synthesis were conducted in a two-liter glass reactor under argon in the Schlenk line apparatus.

About 35 grams of metallic sodium were added to 0.8 liter of a solution of naphthalene (1.12 mol) in pure dry dimethoxyethane (glyme). It is imperative to use a clean surface of alkali metal and cut in the form of sticks 2 cm long and 3 – 5 mm square on the ends. After the metal was added, the mixture was stirred for three hours at room temperature under an atmosphere of pure dry argon or nitrogen. With a good grade of dry glyme, the reaction should start in one to three minutes. The formation of sodium naphthalene compound is observed by the solution developing a dark green color. Sodium naphthalene solution was rapidly added to a solution of BBr₃ (0.4 mol) in dry glyme placed in a two-liter reactor maintained at 15 °C. The boron tribromide solution was prepared previously by addition of 100 grams of BBr₃ to 0.8 liter of cold pure glyme (0 °C). Temperature control is very important because the reaction is strongly exothermic. The boron tribromide is toxic and highly corrosive. It is a strong Lewis acid that reacts violently with water. After the sodium naphthalene was completely added to the BBr₃, the mixture was stirred for an hour and then 0.6 moles of 1.4 butanediol were added. The substitution reaction of the halide-capping agent by alcohols is very slow, so a complete substitution of halide groups

took 24 hours at room temperature. After the removal of the solvent under reduced pressure, the naphthalene was sublimated and collected in the appropriate sublimator apparatus. The BDO-capped boron nanoparticles were washed with water to remove the salt, and then extracted in ethyl acetate. Removal of all solvent gives an orange-red viscous oil.

4.2.4.2 Preparation of energetic polymer-capped boron nanoparticles.

Materials: Toluene diisocyanate TDI (Sigma-Aldrich, technical 80%) , Glycidyl azide polymer (diol Mw 2420 g/mol), Glycidyl azide polymer (Triol Mw 3612 g/mol) DBTL (dibutyltin dilaurate) 0.1 mol/l in dichloromethane. Butyloxy-capped boron nanoparticles were produced in the first step. The GAP mixture and boron nanoparticle compound were degassed and dried under vacuum for 24 hours at 60 °C.

The production of energetic polyurethane was conducted according to a single-step approach. By this process, the entire reaction takes place when all basic components are mixed together. It used a mixture of GAP triol and GAP diol (70/30 molar) to make the cross-links into a polymer matrix. An adequate amount of DBTL catalyst solution (in dichloromethane) was added to the GAP mixture (4.71 mmol) to achieve a 0.011M concentration. This mixture was dried under vacuum for two hours and the diisocyanate (10.89 mmol) was immediately added. The mixture was stirred a few minutes and then the butyloxy-capped boron nanoparticles (5.45 mmol) were added. The mixture was introduced into a mold, degassed for a few minutes on the vacuum apparatus. For this reaction, the mole reaction ratio of the diisocyanate to polyols (NCO/OH) was kept to 1.2. The material was cured under mild conditions, at 65 °C for 72 hours. The polymerization resulted in a pale but clear yellow rubbery material (Figure 4.3).



Figure 4.3 – GAP-boron polyurethane binder

4.2.5 Results and discussion

4.2.5.1 Characterization of butyloxy-capped boron nanoparticles.

The characterization experiments were first aimed at determining if a true metal-organic hybrid compound was obtained. The ^{11}B NRM spectrum (500 MHz, CDCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ std) shows a characteristic resonance at δ/ppm 18.89, which confirms the chemical link between the butyloxy chain and the boron nanoparticles. ^1H NRM (500MHz, DMSO) δ/ppm 1.44, 3.39, 4.38 ^{13}C NRM (126MHz) δ/ppm 29.68, 62.59 provided further evidence of the presence of the butanediol.

Secondly, Transmission Electron Microscopy (TEM) was put to work to estimate the shape and size of the boron particles. Figure 4.4 contains TEM micrographs at two different magnifications. From Figure 4.4a), it can be seen that the particles, as deposited on the sample grid, are found in a non-agglomerated state, presenting a characteristic size of about 5 nm. Figure 4.4b) shows the spherical shape of a single particle. In order to learn more about the composition of the particles, TEM measurements were coupled to Electron Energy-loss Spectroscopy (EELS), which was used on individual particles. From the examination of Figure 4.5, where an

EELS spectrum of the particle found in Figure 4b) is presented, one can observe that both boron and carbon atoms are part of the analysed product.

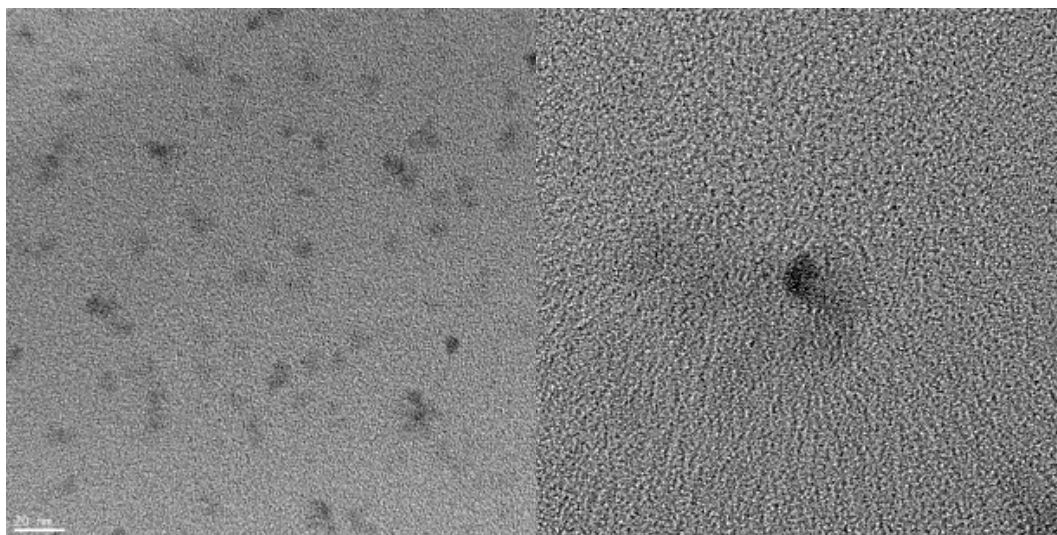


Figure 4.4 – Transmission electron micrograph of butyloxy-capped boron.

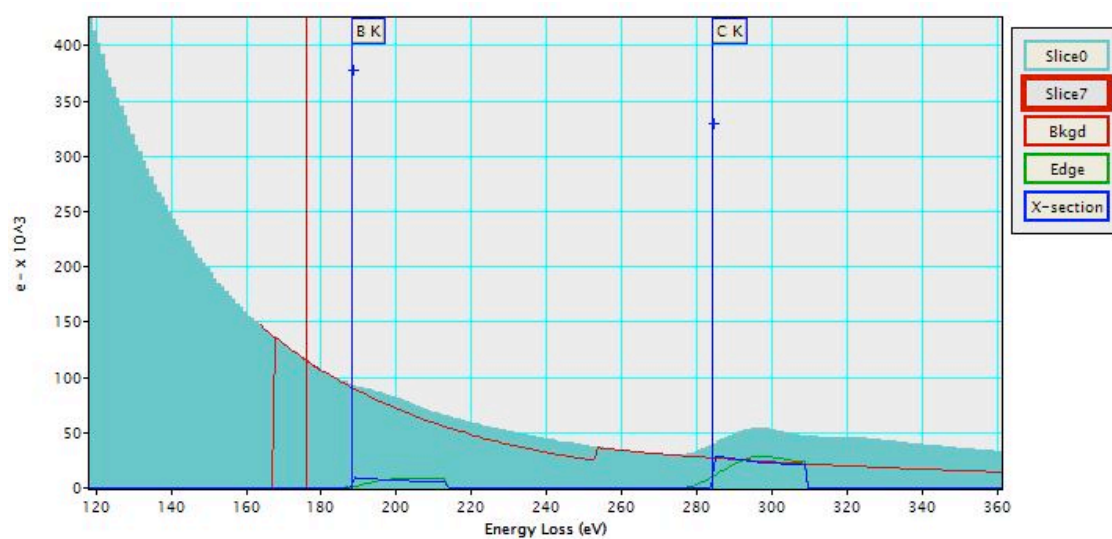


Figure 4.5 – EELS - Electron Energy-loss Spectroscopy

Finally, a thermogravimetric analysis (TGA) of the butyloxy-capped boron was conducted under a nitrogen atmosphere. The recorded trace showed a single step mass loss over a temperature range from 150 to 175°C. The residual mass found after the decomposition corresponded to 7.23 % of the original sample. The composition of this residue has not been determined.

4.2.5.2 Characterization of energetic polymer.

According to the literature, the thermal decomposition of GAP occurs at *ca.* 240 °C [14]. In this work differential scanning calorimetric (DSC) was used to experimentally measure the heat released generated by the decomposition of GAP as modified by the addition of a small amount of BDO-capped boron nanoparticles. In Figure 4.6, the DSC thermogram shows a typical exothermic behavior for the decomposition of the azido groups of the GAP molecules. A single exothermic peak is observed in the temperature range of 173-285 °C with a peak temperature of 240 °C due to elimination of nitrogen from the azide group. The energy liberated was 2.179 kJ/g. The DSC traces of sample have been recorded using ramp rate 5 °C/min conducted in a TA instrument DSC-Q1000 apparatus. This is the same value as one that would be found on non-modified GAP, but considering that the decomposition occurs in an atmosphere with no oxygen, this was to be expected since the boron particles cannot burn under these conditions.

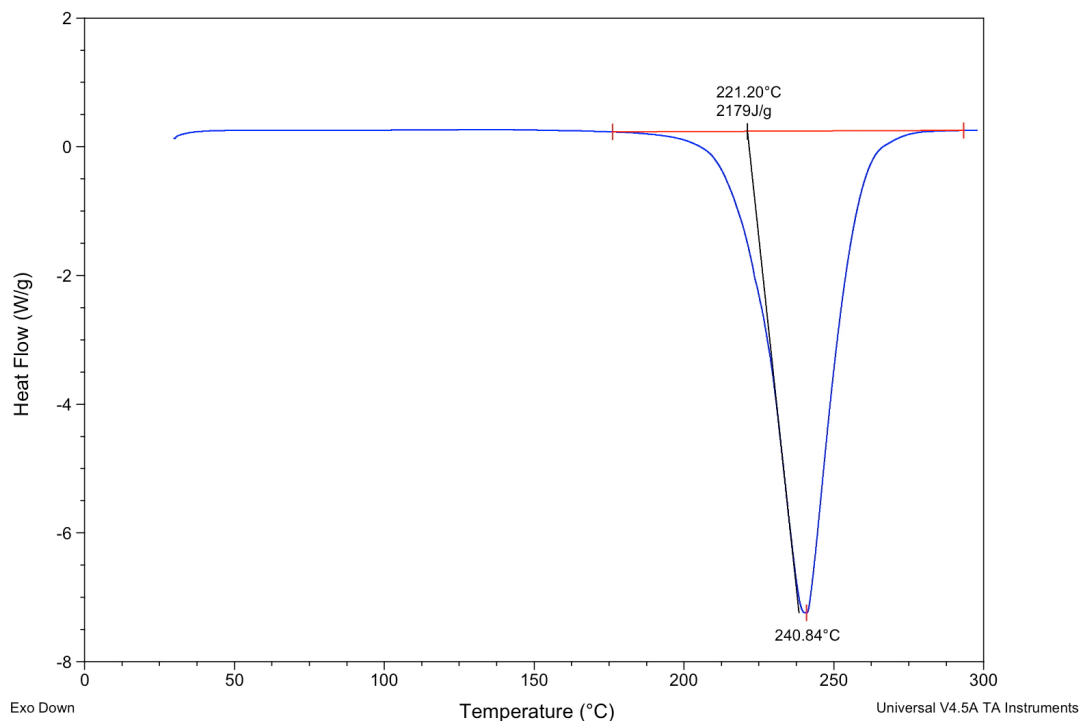


Figure 4.6 – Typical DSC curve of the azido groups decomposition of GAP.

A better assessment of the effect of boron was obtained when a bomb calorimeter was used to measure the heat of combustion (in air) of the boron-modified GAP binder. To compare the heat of combustion, another fuel sample without boron was tested with the same method. Although the difference measured between the two samples was small (58 J/g), the energetic composite GAP-boron had a significantly superior performance because only a small amount of boron nanoparticles were added in this formulation, *ca.* 0.23% of the total mass. As a result, the heat of combustion of boron nanoparticles incorporated in the energetic composite was estimated at 46 kJ/g. This value is somewhat less than the theoretical value (58 kJ/g), but the deviation may originate from the low concentration of B. Nevertheless, this confirms that the energy potential of boron in the binder can be exploited.

In another comparison between regular and boron-modified GAP binder, the linear regression rate of these materials under nitrogen was measured in a strand burner apparatus (Atlantic

Research). Using the regular exponential equation to account for the effect of pressure, the following burning laws were obtained (m/s, kPa):

$$GAP \text{ binder: } r = 5.2 \times 10^{-5} P^{0.527}$$

$$B\text{-modified GAP binder: } r = 1.2 \times 10^{-4} P^{0.406}$$

A graphical representation of these results would show that the B-modified GAP binder has a lower regression rate.

4.2.6 Conclusions

This work is focused on the synthesis and characterization of energetic polymer-capped boron nanoparticles. It is a preliminary study to provide an alternative approach for achieving a practical exploitation of the potential of energy found in boron chemistry.

Our results demonstrate that the preparation of butyloxy-capped boron nanoparticles can be successfully carried out by using an easily available halogenated boron precursor. The synthesis process produces spherical particles only a few nanometers in size. In this work, we adapted this previously known approach to obtain hydroxyl-functional groups on the particles surface and this was an important step toward producing an energetic polymer where boron is an intrinsic part of the binder matrix.

The energetic polymer-capped boron obtained in this work is a promising candidate for novel solid fuel formulations. The heat of combustion of boron nanoparticles achieved in the binder was found to be close to the theoretical value, which confirmed the availability of the chemical energy added to the cured energetic polymers. Although very encouraging results were obtained, there is a need to pursue additional research to achieve even higher performance by increasing the concentration of boron.

4.2.7 Acknowledgments.

The authors are grateful to Defence R&D Canada for the financial support of this work.

4.2.8 References.

- [1] R. Branstetter, A. Lord and M. Gerstein, Combustion Properties of aluminum as Ramjet Fuel, *NACA Research Memorandum E51B02*. **1951**.
- [2] W. T. Olson and L. Gibbons, Status of Combustion Research on High-Energy Fuels for Ramjets, *NACA Research Memorandum E51D23*. **1951**.
- [3] S. Goroshin, A. J. Higgins and M. Kamel, Powdered Metals as Fuel for Hypersonic Ramjets, *37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Salt Lake City, 8-11 July 2001, Utah **2001**.
- [4] C. L. Yeh and K. K. Kuo, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 22, 511-541, **1996**
- [5] G. Young, R. Balar, M. Krasel, and K. Yu, Effect of Nanoparticle Additives in Airbreathing Combustion, *14th AIAA/AHI International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*, 6-9 November 2006, Canberra, Australia **2006**.
- [6] S.H. Fischer and M. C. Grubelich, A Survey of Combustion Metals. Thermites, and Intermetallics for Pyrotechnics Application, *32nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Lake Buena Vista, FL, 1-3 July 1996, Florida **1996**
- [7] M. J. Spalding, and H. Krier, Boron Suboxides Measured During Ignition and Combustion of Boron in Shocked Ar/F/O₂ and Ar/N₂/O₂ Mixtures, *Combustion and Flame*, **2000**, 120, 200-210.
- [8] A. Ulas, and K. K. Kuo, Ignition and Combustion of Boron Particles in Fluorine-Containing Environments, *Combustion and Flame*. **2001**, 127, 1935-1957.
- [9] M. A. Trunov, V. K. H. Hoffmann, M. Schoenitz, and E. L. Dreizin, Combustion of Boron-Titanium Nanocomposite Powders in Different Environments, *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Sacramento, 8-9 July 2006, California **2006**.
- [10] G. Young, K. Sullivan, M. R. Zachariah, K. Yu, Combustion Characteristics of Boron Nanoparticles, *Combustion and Flame*. **2009**, 156, 322 - 333.
- [11] A. L. Pickering, C. Mitterbauer, N. D. Browning, S. M. Kauzlarich, P. P. Power, Room Temperature Synthesis of Surface-functionalized Boron Nanoparticles, *Chemical Communications*. **2007**, 6, 580-582.
- [12] N. D. Scott, J. F. Walker and V. L. Hansley, Sodium Naphthalene. I. A New Method for the Preparation of Addition Compounds of Alkali Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*. **1936**, 58, 2442 -2444.
- [13] I. R. Clemitson, *Castable Polyurethane Elastomers*, CRC Press, New York, **2008**, p. 5

- [14] B. Gaur, B. Lochab, V. Choudhardy, and I. K. Varma, Azido Polymers – Energetic Binders for Solid Rocket Propellants, *Journal of Macromolecular Science, part C – Polymer Reviews*.**2003**, C43,4, 505-545.

CHAPITRE 5

DISCUSSION GÉNÉRALE

Le but de ce projet de recherche était la production de nanoparticules de bore enrobées d'un composé organique ayant des groupes fonctionnels qui pouvaient établir des liaisons dans une matrice polymérique. L'objectif explicite était de contribuer à la réalisation d'un carburant solide de haute efficacité destiné à des applications de vols supersoniques. En regardant ces propositions, le projet de recherche a été bien accompli. Bien qu'au cours de sa réalisation nous avons trouvé des difficultés qui ont suscité des questions, de nouvelles propositions, de nouvelles hypothèses, et un changement de la démarche proposée, les résultats obtenus sont considérablement avantageux. De façon générale, nous avons contribué à la connaissance du sujet, qui demeure riche en défis et n'est donc pas épuisé. Le bore par sa nature énergétique est un vaste champ de recherche et son application comme carburant ou bien comme additif dans un carburant est encourageante.

Au long de la réalisation de ce mémoire, deux tâches se sont clairement distinguées : la synthèse de nanoparticules de bore et leur incorporation dans un carburant solide. Au détriment de la réalisation de la première et fondamentale étape, cette dernière ne contenait pas la densité d'efforts dispensés à la première. Conséquemment, il y a encore beaucoup à faire pour améliorer le carburant produit. Pour l'instant, le composite formé par l'alliage du polymère énergétique et les nanoparticules de bore sert à montrer le potentiel du bore. Il supporte les hypothèses initiales où nous avions prédit que son association à des composés énergétiques pourrait contribuer à une libération complète de son énergie potentielle.

La réussite de la production de nanoparticules de bore recouvertes par un composé bifonctionnel, dont le BDO, suggère la possibilité de les lier à plusieurs autres composés organiques, ce qui augmenterait la versatilité de la technique. Certainement, nous pourrions planifier la formation de composites plus efficaces et des applications diverses avec cette technique. À ce sujet, les

recommandations posées par la suite suggèrent des études d'amélioration de la synthèse du bore, et même la reprise des études concernant la concentration de bore par rapport au composé organique et l'utilisation de l'alcool propargylique. Étant donné que la problématique de la contamination a empêché la conclusion de ces importantes avenues, il n'y a pas d'affirmation sur leur faisabilité. Les résultats obtenus pour les expériences ont souvent été masqués par les contaminants.

CONCLUSION

La conclusion de ce projet amène à affirmer que la technique de production des particules de bore enrobées par un diol est réalisable. Il faut améliorer la conversion et la concentration du bore. Le bore dans une formulation de propergol contribue effectivement à une augmentation de l'énergie de combustion. Dans la combustion du propergol, le bore atteint une libération d'énergie estimée à 45 kJ/g par rapport à masse incorporée. Même si la valeur obtenue dans cette étude est inférieure à celle théorique, elle dépasse les valeurs de plusieurs autres études dont le bore est le sujet. Elle est plus grande que l'enthalpie d'oxydation de l'aluminium (31,05 kJ/g), l'élément le plus utilisé dans les applications de carburants solides.

RECOMMANDATIONS

Approfondir les connaissances sur les effets de la stœchiométrie par rapport à la concentration du bore dans le composé.

Augmenter le ratio du composé de bore dans la formulation du propergol.

Minimiser les pertes de masse de bore pendant la synthèse de nanoparticules par l'utilisation d'un catalyseur pour la réaction.

Optimisation du propergol par l'amélioration des propriétés mécaniques.

Maximiser l'incorporation du composé de bore dans la formulation du propergol de façon à avoir une valeur importante d'énergie de combustion.

Étant donné que la chaleur de fluorisation du bore (105,01 kJ/g) est presque le double de l'enthalpie d'oxydation (59,3 kJ/g), il faut étudier la faisabilité d'attacher les particules à un composé de fluor, qui pourrait former un environnement fluoré lors du brûlage du carburant.

Les études complémentaires ici-recommandées suggèrent la production de nanoparticules de bore à plus grande échelle, car une quantité plus grande de masse du composé sera requise aux essais de polymérisation et caractérisation. Les expériences de synthèse réalisées dans le réacteur de 2 litres démontrent que le procédé est à la mesure de combler la demande. Il faudra améliorer le processus de purification, notamment, la séparation du nahtalène, qui a besoin d'un équipement plus grand et efficace pour le sublimer.

BIBLIOGRAPHIE

Balat, M. (2007). Boron as an alternative engine fuel. *Energy sources, Part A : Recovery, Utilization and Environments Effects*, 29(1), 79-83.

Balat, M. (2005). Current alternative engine fuels. *Energy Sources*, 27(6), 569-577

Barret, J. F., Yokota, K., Morvan, M., & Schweing, R. (2006). Polymer-nanoparticle complexes : From dilute solution to solid state. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19140-19146.

Baudis, U. & Fichte, R. (2005). Boron and boron alloys [version électronique]. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (pp. 1-14). Consulté le 19 novembre 2009, tiré de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

Branstetter, J. R., Lord, A. M., & Gerstein, M. (1951). Combustion properties of aluminum as ram-jet fuel. *National advisory committee for aeronautics*. Washington March 28, 1951.

Chen, D. M. (1988) Pyrolysis, ignition and combustion of solid fuels for ramjet applications. Ph. D. inedit, The Pennsylvania State University, Pennsylvania.

Demirbas, A. (2005). Hydrogen and boron as recent alternative motor fuels. *Energy Sources*, 27(8), 741-748.

Dietz, W. H., & Hermann, H. A. (1970). Investigations on the conduction mechanism in boron single crystals. *Electron technology*, 3, 195-205.

Dubois, C., Lafleur, P. G., Roy, C., Brousseau, P., & Stowe, R. A. (2007). Polymer-grafted metal nanoparticles for fuel applications. *Journal of Propulsion and Power*, 23 (4), 651-658.

Dubois, C., Brousseau, P., Roy, C., & Lafleur, P. (2004). In-situ polymer grafting on ultrafine metal powders. AICHE Annual Meeting, Austin, TX, United States (pp. 2951-2959) American Institute of Chemical Engineers New York NY 10016-5991 United States.

Dugger, G. L. (1959) Recent advances in ramjet combustion. *ARS Journal*. 29 (11), 819-827.

Glotov, O. G., Yagodnikov, D. A., Vorobev, V. S., Zarko, V. E., & Simonenko, V. N. (2007). Ignition, combustion, and agglomeration of encapsulated aluminium particles in a composite solid propellant. II. Experimental studies of agglomeration. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 43(3), 320-333.

Goroshin, S., Higgins, A. J. & Kamel, M. (2001). Powdered metals as fuel for hypersonic ramjets, 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Salt Lake City, 8-11 July 2001, Utah 2001.

Guo, J., Wang, H., Zhu, J., Zheng, K., Zhu, M., Yan, H., et al. (2007) Boron nitride synthesized at ambient pressure and room temperature by plasma electrolysis. *Electrochemistry Communications*, 91(7), 1824-1827.

Jarymowycz, T. A. (1991). Ignition and combustion of solid fuels Under High-velocity crossflows. Ph. D. inedit, The Pennsylvania State University, Pennsylvania.

Koo, J. H. (2007) The contribution of nanotechnology to solid rocket propulsion components. SAMPE'07 : M and P – From Coast to Coast and Around the World, Baltimore, MD, United

States (vol. 52, pp. 16) *Soc. For Advancement of Material and Process Engineering Covina CA* 91724-3748 United States.

Koo, J. H., Stretz, H., Bray, A., Weispfenning, J., Luo, Z. P., Blanski, R., et al. (2003). Nanostructured materials for rocket propulsion system : recent progress. *44th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Norfolk, VA United States* (Vol. 5, pp. 3351-3361) American Inst. Aeronautics and Astronautics Inc.

Laubengayer, A. W., Hurd, D. T., Newkirk, A. E., & Hoard, J. L.(1943). Boron. I. Preparation and properties of pure crystalline boron. *J. Am. Chem. Soc.* 65 (10), 1924 -1931.

Luman, J. R., Wehrman, B., Kuo, K. K., Yetter, R. A., Masoud, N. M., Manning, T. G., et al. (2007). Development and characterization of High performance solid propellants containing nano-sized energetic ingredients. *31st International Symposium on Combustion, Heideberg, Germany* (Vol.31 II, pp. 2089-2096) Elsevier Ltd Oxford OX5 1GB United Kingdom.

Marajan, D., Desai, A., Rafailovich, M. Cui M. H., / Yang, N. L. (2006). Synthesis and characterization of nanosized metal embedded in polystyrène matrix. *Composites Part B : Engineering*, 37(1), 74-80.

Matsumi, N., & Ohno, H. (2007). *Macromolecules containing metal and metal-like éléments. Vol (8). Boron-containing polymers.* (Vol 8, pp. 177-178). New York, Wiley.

Meinköhn, D. (2004). Boron particle and the marangoni effect. *Combust. Sci. And Tech.*,176, 1493-1536.

Muraviev, D. N., Macanas, J., Farre, M., munoz, M., & Alegret, S. (2006). Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 118(1-2), 408-417

Nakamura, H. Nakazono, O. Akiyoshi, M., & Hara, Y. (2001). Effect of coating on the reactivity of boron powder. *Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society*, 62(1), 8-15.

Nöth, H, & Wrackmeyer, B. (1978) *NMR – Basic Principles and Progress, Vol:14: Nuclear Resonance Magnetic Spectroscopy of Boron Compounds*. Springer Verlag, New York, 1978.

Olson, T. W. & Gibbons, L. C. (1951). Status of combustion research on High-energy fuels for ram jets. *National Advisory Committee for Aeronautics*. Washington October 3, 1951.

Ozturk, T., & Demirbas, A. (2007). Boron compounds as hydrogen Storage materials. *Energy Sources, Part A : Recovery, Utilization and Environments Effects*, 29(15), 1415-1423.

Pickering, A. L., Mitterbauer, C., Browning, N. D., Kauzlarich, S. M., & Power, P. P. (2007). Room temperature synthesis of surface-functionalized boron nanoparticles. *Chemical Communications*, 6, 580-582.

Qin, Y. (2006). Synthesis, characterization and complexation of well-defined organoboron polymers with different architectures. Ph. D. inedit, Rutgers The State University of New Jersey – Newark, New Jersey.

Risha, G. A., Boyer, E., Evans, B., Kuo, K. K. & Malek, R. (2004). Characterization of nano-sized particles for propulsion applications. Synthesis, Characterization and Properties of Energetic/Reactive Nanomaterials Symposium, Boston, MA. Mater. Res. Soc Place of publication : Warrendale PA USA Material Identity Bumber : XX2004-01032.

Risha, G. A. (2003). Enhancement of hybrid rocket combustion performance using nano-sized energetic particles. Ph. D. inedit, The Pennsylvania State University, Pennsylvania.

Scott, N. D., Walker, J. F., & Hansley, V. L. (1936). Sodium Naphthalene. I. A new method for the preparation of addition compounds of alkali metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (12) 2442-2444.

Shih, C. C., Wu, K. H., G. P., Wu, T. R. & Chang, T. C. (2006). Chain dynamics and thermal stability of boron-tris-containing copolymers. *Polymer Degardation and Stability*, 91(8) 1658-1664.

Shyu, I. & Liu, T. (1995). Combustion characteristics of GAP-coated boron particules and fuel-rich solid propellant. *Combustion and Flame* 100, 634-644.

Si, P. Z., Zhang. M., You, C. Y., Geng, D. Y., Zhao, X. G., et al. (2003). Amorphus boron nanoparticles and BN encapsulating boron nano-peanuts prepared by arc-decomposing diborane and nitriding. *Journal of Materials Science*, 38(4), 686-692.

Spalding, M. J., Krier, H. & Burton, R. L. (2000). Boron suboxides measured during ingnition and combustion of boron in shocked Ar/F/O₂ mixtures. *Combustion and Flame*, 120 (1), 200-210.

Tian, X., Zhang, X., Liu, W., Zheng, J., Ruan, C., & Cui, P. (2006). Preparation and proprieties of poly(éthylène terephthalate)/silica nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, 45 B(4), 507-513.

Ulas, A., Kuo, K.K. & Gotzmer, G. (2001). Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments. *Combustion and Flame*, 127 (1-2), 1935-1957.

Utgakar, V. P., Lattin, W., & Jacobsen, R. T. (2007). Nanometallic fuels for transportation : A well-to-wheels analysis. *International Journal of Energy Research*, 31(1), 99-108.

Wang, X, Hall, J. E., Warren, S., Krom, R., Magistrelli, J. M., Rackaitis, M., et al. (2007). Synthesis, Characterization, and application of novel polymeric nanoparticles. *Macromolecules*, 40(3), 499-508.

Wöhler F. & Deville, S. C., (1858). Du bore. *Ann. de chim. et phys.*, 3^e série, T. LII, 63-92.

Yeh, C. L. & Kuo, K. (1996). Ignition and combustion of boron particles. *Prog. Energy combust. Sci.* 22, 511-541.

Young, G., Sullivan, K., Zachariah, Yu, K. (2009). Combustion characteristics of boron nanoparticles. *Combustion and Flame*. 156, 322-333.

Young, G., Balar, R., Krasel, M., & Yu, K. (2006). Effect of nanoparticle additives in airbreathins combustion. *14th AIAA/AHI International Space Planes and Hypersonics Systems Technologies Conference*, Canberra, Australia (Vol. 1, pp. 490-500) American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc. Reston VA 20191 United States.