

D. Makula ¹
P. Lamy ²

Stabilité de l'aldéhyde propargylique (propynal)

I. Explosion au laboratoire

Un chimiste tentait d'ouvrir un flacon d'aldéhyde propargylique en verre brun de 1 litre dont le bouchon rodé était « grippé ». Après plusieurs tentatives d'ouverture infructueuses une violente décomposition provoqua l'explosion du flacon et la projection du produit dans un rayon important. Le chimiste fut littéralement « douché » par le produit tandis qu'une autre personne présente ne fut que plus légèrement atteinte.

Après s'être lavé superficiellement le visage dans le laboratoire où l'accident venait de se produire, l'accidenté dut rapidement évacuer le local avec les autres personnes présentes, l'atmosphère étant irrespirable. Conduit à l'hôpital en observation, il dut au bout de 24 heures être transféré dans un service de réanimation intensif, un œdème pulmonaire aigu s'étant déclaré.

Le flacon d'un litre, contenant de 700 à 800 cm³ de produit, portait une étiquette « Aldéhyde propargylique » et était conservé, depuis environ huit ans, dans un local fermé, non climatisé, extérieur au bâtiment.

Avant l'explosion, plusieurs témoins ont pu constater que le contenu du flacon était mobile et peu coloré.

Après l'explosion, l'odeur régnant dans le laboratoire correspondait à celle de l'aldéhyde propargylique ou de l'acroléine. Il restait également un bloc brun rougeâtre de polymère collé sur le fond du flacon, ce bloc représentant 40 à 50 % du volume de départ.

II. Nature du produit

L'analyse du morceau de polymère, ramassé après l'accident, permet d'affirmer que le produit contenu dans le flacon était une solution d'aldéhyde propargylique dans le toluène.

Analyse centésimale : C ₃ H ₂ O		M = 54,05	
Calc. %		Tr. %	
C	66,67	62,05	62,14
H	3,73	4,53	4,66

L'analyse centésimale est perturbée par la présence d'eau et de Kieselguhr qui ont été répandus sur le sol après l'accident.

Le spectre de RMN ¹H à 60 MHz montre, pour la partie soluble du polymère, la présence de toluène et de protons aldéhydiques. Le spectre infrarouge effectué sur le solide montre le — CHO, la triple liaison, la présence de SiO₂ et plusieurs types de — CO. La spectrométrie de masse confirme la présence de toluène.

Un spectre RMN ¹H effectué sur un échantillon d'un autre flacon de même origine datant de la même époque conservé vers — 10 °C, a donné la composition suivante :

- aldéhyde propargylique : 62,8 % poids;
- toluène : 37,2 % poids.

C'est sur ce dernier échantillon qu'ont été effectuées nos mesures physiques.

III. Méthodes et mesures

III.1. Test de sensibilité thermique

Une épreuve de chauffage sous confinement, dans une douille en acier avec disque à lumière calibrée, effectué selon le « RID » (6) s'est révélée négative (pas d'explosion de la douille en acier contenant le produit avec la plus petite lumière normalisée : 1 mm). L'aldéhyde propargylique n'est pas une substance déflagrante.

III.2. Analyse calorimétrique différentielle

Le comportement thermique de l'échantillon a été étudié par analyse calorimétrique différentielle (Analyseur Dupont 900 et Dupont 990). Le produit a été conditionné dans un container en titane de 40 µl environ. L'étanchéité du container est réalisée à l'aide d'un opercule d'argent. Les prises d'essais sont de l'ordre de 10 mg et la montée en température de 10 °C min⁻¹, le but de l'étude étant de visualiser le comportement thermique d'un flacon d'un litre et non de déterminer avec précision des constantes thermodynamiques.

Les mesures ont été effectuées sur la solution seule (figure 1) en présence de pyridine (figure 2) et d'initiateurs radicalaires (figures 3 et 4), la littérature (1, 2) nous donnant des exemples de polymérisation avec ces réactifs.

L'interprétation cinétique des résultats, suivant la théorie de Borchardt et Daniels (3), permet d'accéder à la valeur de la

¹ Rhône-Poulenc Agrochimie, Lyon.

² Rhône-Poulenc Recherches, Lyon.

constante de vitesse en fonction de la température (Loi d'Arrhénius) (figure 5) et de représenter le thermogramme par un modèle mathématique qui peut être assimilé à l'équation cinétique si les conditions ci-dessous sont admises :

a. La température est homogène dans l'échantillon;

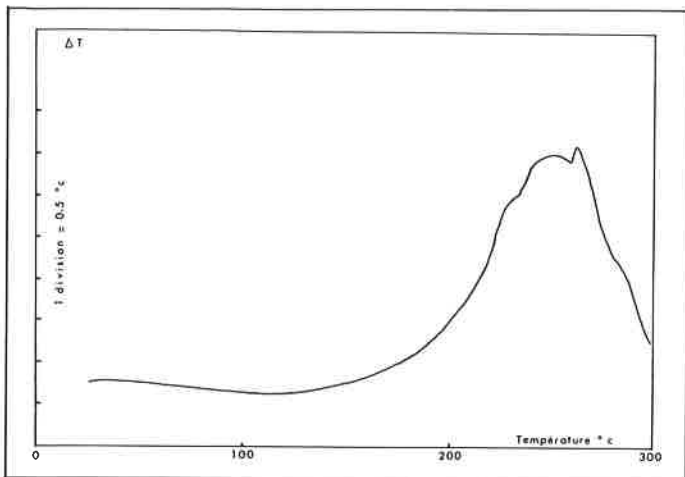


Figure 1. Analyse calorimétrique différentielle de l'aldéhyde propargylique en solution dans le toluène.

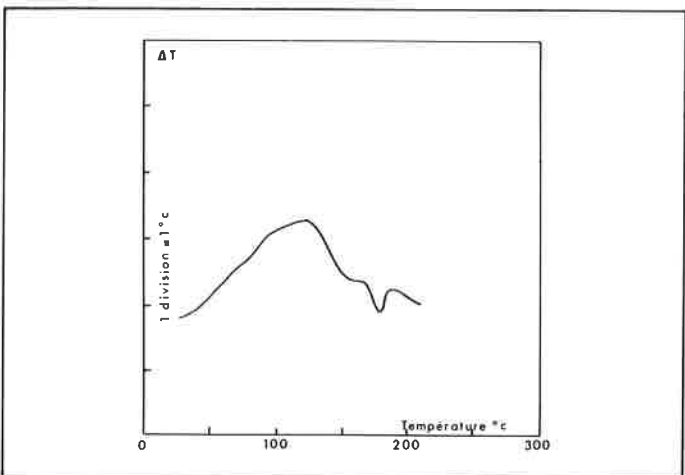


Figure 2. Analyse calorimétrique différentielle de l'aldéhyde propargylique, en présence de pyridine, en solution dans le toluène.

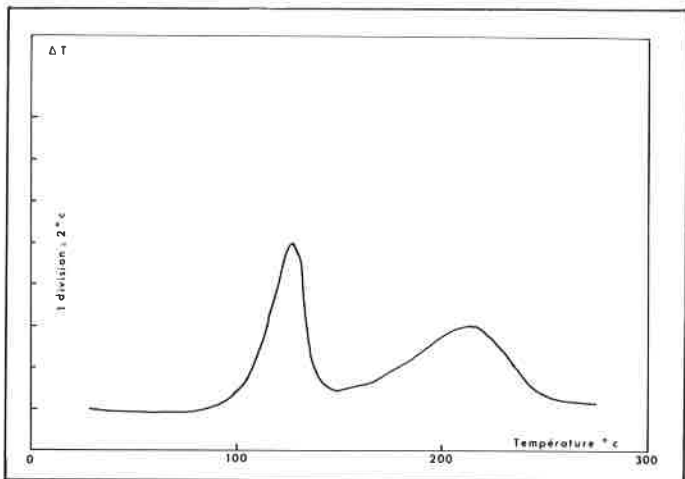


Figure 3. Analyse calorimétrique différentielle de l'aldéhyde propargylique, en présence d'ABIBN, en solution dans le toluène.

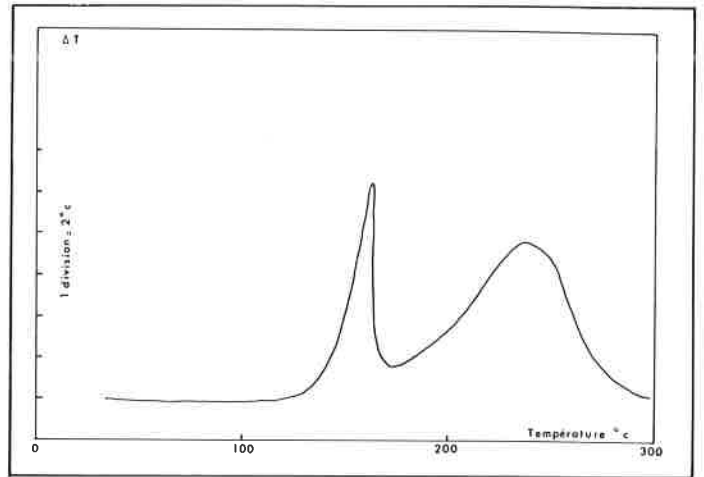


Figure 4. Analyse calorimétrique différentielle de l'aldéhyde propargylique, en présence de PBTB, en solution dans le toluène.

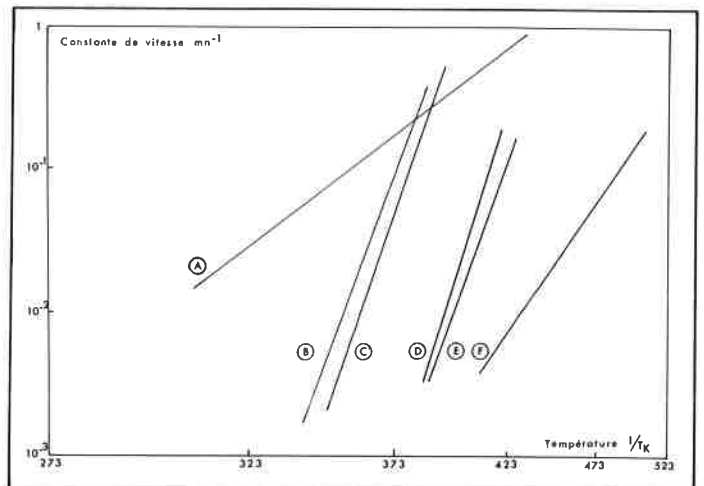


Figure 5. Polymérisation de l'aldéhyde propargylique : loi d'Arrhénius.

A : Solution toluénique d'aldéhyde propargylique + pyridine;
 B : Solution d'ABIBN dans un solvant inerte;
 C : Solution toluénique d'aldéhyde propargylique + ABIBN;
 D : Solution toluénique d'aldéhyde propargylique + PBTB;
 E : Solution de PBTB dans un solvant inerte (littérature 5);
 F : Solution toluénique d'aldéhyde propargylique.

b. L'énergie libérée est proportionnelle à la variation de concentration du réactif.

Ces deux conditions sont vérifiées au départ de la réaction quand la viscosité du milieu est encore faible.

Le modèle est de la forme :

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 e^{-E/RT} C$$

C : concentration molaire en réactif

t : temps en minutes

k_0 : facteur de fréquence

E : énergie d'activation

T : température en K

R : constante des gaz parfaits.

Les résultats sont dans le tableau ci-dessous :

Système	k_0 facteur de fréquence min^{-1}	E énergie d'activation $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	ΔH enthalpie de la réaction $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$ d'aldéhyde
Solution aldéhyde propargylique-toluène	$8,7 \cdot 10^6$	16 544	743
Solution aldéhyde propargylique-toluène-pyridine 6,6 %	$2,6 \cdot 10^4$	8 809	437
Solution aldéhyde propargylique-toluène-ABIBN 11 %	$4,5 \cdot 10^4$	33 305	300

ABIBN = azo-bis-isobutyronitrile; l'utilisation d'un autre générateur de radicaux libres tel le perbenzoate de tertiobutyle (PBTB) conduit aux mêmes résultats.

On peut noter que le type d'initiation conditionne la vitesse et l'énergie libérée par la réaction de polymérisation.

Ainsi, pour avoir une constante de vitesse de l'ordre de 10^{-2} min^{-1} , il faut atteindre une température de 160°C dans le cas d'une initiation thermique alors que cette constante de vitesse est atteinte dès la température ambiante si la solution toluénique contient un agent basique (pyridine).

Dans le cas des initiateurs radicalaires, cette constante de vitesse de $10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ est atteinte à 86°C par l'ABIBN et à 120°C pour le PBTB (5). L'interprétation cinétique du premier effet exothermique du thermogramme effectué en présence d'ABIBN montre que la vitesse de polymérisation est égale à la vitesse à laquelle l'amorceur radicalaire génère des radicaux libres. On peut donc penser que la solution de toluène-aldéhyde propargylique se comporte comme un milieu inerte vis-à-vis de la décomposition des générateurs de radicaux libres, et que les radicaux libres formés sont ensuite consommés par la réaction de polymérisation de l'aldéhyde propargylique.

Il est intéressant de signaler que cette différence de réactivité, entre produit basique et générateur de radicaux libres, avait déjà été signalée à partir d'une approche expérimentale différente (2).

IV. Modélisation du comportement d'un flacon d'aldéhyde propargylique

IV.1. Principe

A partir des données cinétiques et thermodynamiques exposées précédemment, il nous est possible de calculer le comportement temps-température d'un système de taille définie placé dans un environnement déterminé.

On utilise pour cela l'équation de transfert de la chaleur en conduction étendue au cas d'un produit libérant une énergie variant avec la température et la concentration :

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + W = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

avec

$$W = \Delta H \cdot C (1 - e^{k_0 e^{-E/RT}})$$

en tenant compte des conditions d'échanges thermiques aux parois du flacon,

$$\lambda \frac{\partial T_p}{\partial r} = h (T_p - T_{\text{ambient}})$$

L'ensemble de ces équations est résolu par la méthode des différences finies, ce qui nous permet d'obtenir (4) :

- la répartition des températures et concentrations dans un plan de symétrie angulaire;

- l'évolution des températures et concentrations en fonction du temps de séjour.

IV.2. Données numériques

Nous avons pris pour les différents paramètres :

C : concentration : $0,67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (exprimée en aldéhyde par rapport à la solution toluénique).

λ : conductibilité thermique : $38,8 \cdot 10^{-5} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 ρ : densité : 0,922
 C_p : chaleur spécifique : $0,52 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

mesures effectuées à 25°C sur la solution toluénique.

k_0 : facteur de fréquence
 E : énergie d'activation
 ΔH : enthalpie de la réaction

les valeurs du tableau page 3 pour les différents systèmes

h : coefficient d'échange thermique superficiel. La valeur de ce coefficient a été déterminée en étudiant le refroidissement d'un flacon d'un litre contenant de l'eau préalablement portée à 50°C .

Les relevés de température effectués au centre du flacon en fonction du temps nous ont permis de modéliser le refroidissement du flacon avec l'équation :

$$T = T_{\text{amb}} + (T_{\text{max}} - T_{\text{amb}}) e^{-\frac{h \cdot S}{m C_p} t}$$

(coefficient de corrélation 0,999 8)

ce qui nous donne la valeur du terme $\frac{h \cdot S}{m C_p}$

La connaissance de la masse thermique du système et de la surface de dissipation nous permet de calculer l'ordre de grandeur du coefficient d'échange superficiel :

$$h = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot \text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le calcul a été effectué sur un flacon de 1 litre.

Les calculs de simulation tenant compte de la cinétique de polymérisation, de l'énergie libérée de l'échange thermique avec l'extérieur, permettent de tracer l'évolution de la température du point le plus chaud du flacon en fonction du temps selon le type d'initiation (voir figures 6-7 et 8).

Dans le cas d'une initiation par la pyridine la polymérisation conduit à l'explosion du flacon dès la température ambiante (figure 6).

Dans le cas d'une initiation par l'ABIBN (figure 7) :

- si $T_i = 50^\circ$ il y a un début de polymérisation mais sans emballement du système;
- si $T_i = 55^\circ$ il y aura explosion thermique au bout de 6 h 45';
- si $T_i = 60^\circ$ il y aura explosion thermique au bout de 1 h 30'.

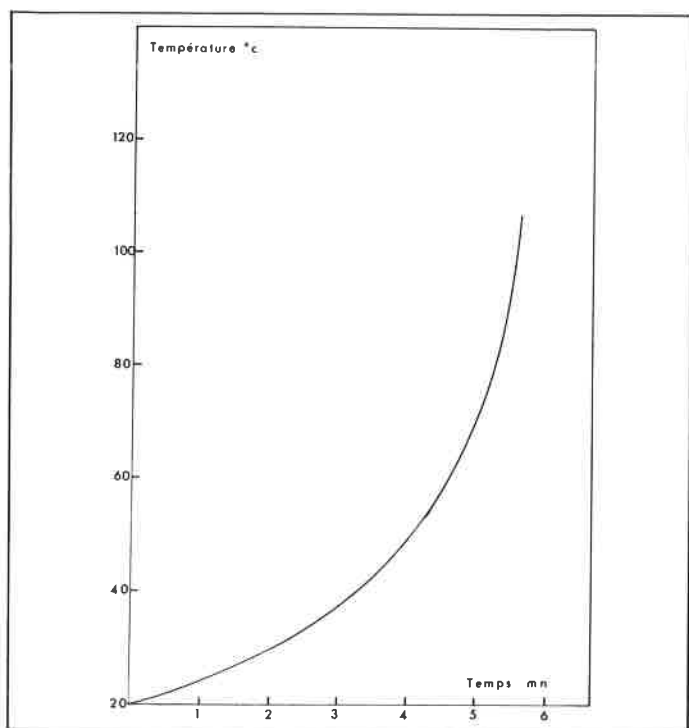


Figure 6. Modélisation du comportement d'un flacon d'un litre : aldéhyde propargylique + pyridine en solution dans le toluène.

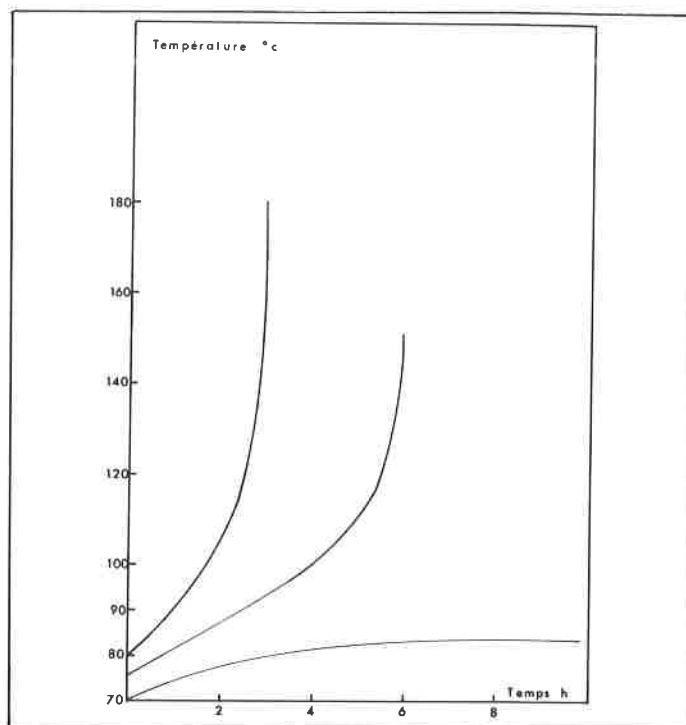


Figure 8. Modélisation du comportement d'un flacon d'un litre : aldéhyde propargylique en solution dans le toluène : initiation thermique.

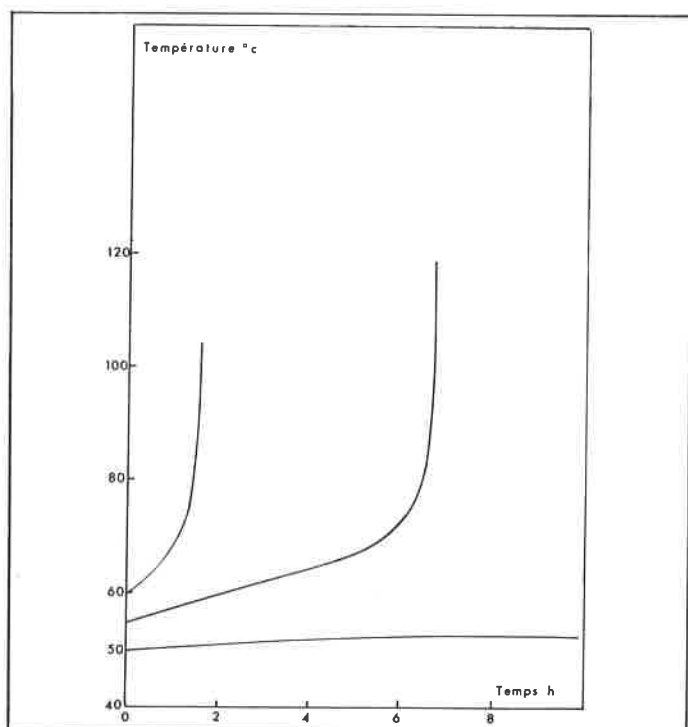


Figure 7. Modélisation du comportement d'un flacon d'un litre : aldéhyde propargylique + ABIBN en solution dans le toluène.

V. Interprétation des résultats

Un flacon de 1 litre de solution d'aldéhyde propargylique dans le toluène ne peut pas donner lieu à une explosion thermique si la décomposition commence à une température inférieure à 70 °C.

L'explosion observée ne peut s'expliquer que par un amorçage dû à un agent nucléophile ou à un initiateur radicalaire.

Dans le cas d'un initiateur radicalaire il faudrait admettre la formation d'un peroxyde instable libérant les radicaux libres en grand nombre dès 20° (ce qui est peu compatible avec sa conservation) tombant dans le flacon au moment de la tentative d'ouverture.

Dans le cas d'une initiation par une base, on peut supposer qu'un morceau de verre du rodage, de grande surface spécifique et contenant encore des abrasifs finement divisés (ces abrasifs sont des oxydes métalliques, le verre est un silicate basique) est tombé dans le réactif déclenchant la réaction de polymérisation.

VI. Conclusion

L'aldéhyde propargylique n'est pas une substance explosive, mais une trace de catalyseur peroxyde ou base suffit pour amorcer une polymérisation violente à température ambiante et même au dessous.

Le verre ne doit pas être utilisé pour conserver l'aldéhyde propargylique. Une étude est nécessaire pour choisir un matériau adapté : acier inoxydable, aluminium ou peut-être certains plastiques.

La dilution dans un solvant inerte est une sage précaution, mais elle doit être suffisante pour que le solvant puisse absorber la chaleur de polymérisation sans être porté à l'ébullition. Dans le toluène, une concentration de 10 % semble un maximum.

Bibliographie

- (1) Org. synthèses Coll., vol. IV, p. 814.
- (2) K Kobayashi, H. Sumitomo, *Polymers letters*, 1972, **10**, 703.
- (3) H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Amer. chem. soc.*, 1957, **79**, 41.
- (4) P. Lamy, AFCAT, Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Barcelone, 6-8 juin 1980.
- (5) B. Maillard, C. Filliatre, J. J. Villenave, AFCAT, Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Marseille, 10-11 mai 1979.
- (6) Journal officiel de la République Française, 10 octobre 1967.