

Rivisitando

LA CHIMICA DEGLI ESPLOSIVI DAL SECONDO DOPOGUERRA AD OGGI

Alberto Lopez^a, Matteo Guidotti^b

^aDipartimento di Chimica, Università degli Studi di Roma La Sapienza, Roma

^bCNR-SCITEC, Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "G. Natta", Milano

Sono svariati i campi in cui un esplosivo può essere impiegato per scopi leciti e pacifici. Questo breve testo passa in rassegna le caratteristiche chimico-fisiche e le principali differenze che caratterizzano gli esplosivi "classici", i più comuni e conosciuti, tutt'ora usati nell'esplosivistica, e gli esplosivi "moderni", sostanze di nuova concezione, sulle quali si stanno concentrando le ricerche più stimolanti in questo ambito.



Introduzione

L'articolo a firma di Stefano Scaini e Claudia Petrosini, apparso sul n. 6 del 2019 de *La Chimica e l'Industria* ha attirato l'attenzione sull'impiego di esplosivi e materiali altamente energetici per finalità illecite e criminali, riportando, inoltre, alcuni esempi in cui, all'effetto meccanico della sostanza esplodente, viene abbinata anche la presenza di una sostanza tossica e/o nociva, come un'arma chimica o un materiale altamente radioattivo, ottenendo così una cosiddetta "bomba sporca" e amplificando l'azione di danno nei confronti dell'uomo o dell'ambiente circostante.

Non va affatto dimenticato, però, che gli esplosivi non trovano solo impiego per scopi bellici o per finalità illegali. Anzi è grazie all'esplosivistica, disciplina che tratta gli aspetti scientifici e tecnologici delle materie esplodenti studiandone effetti e applicazioni, che si sono sviluppati svariati campi in cui una sostanza esplosiva viene impiegata per scopi leciti e pacifici, quali, ad esempio, la costruzione di grandi infrastrutture (scavo di gallerie e sbancamenti), la demolizione di edifici, l'industria mineraria, i dispositivi di sicurezza (airbag delle automobili o sistemi di emergenza per l'apertura di portelli di aereo), la ricerca geofisica nel sottosuolo, fino alle tecnologie delle altissime pressioni, che sfrutta spesso proprio una detonazione per raggiungere condizioni dell'ordine dei gigapascal.

In questo articolo sarà presentata una breve panoramica sugli esplosivi e, per sommi capi, sulla loro evoluzione nel tempo. Per semplicità, le informazioni sono state suddivise in due principali sezioni: esplosivi "classici", i più comuni e conosciuti, tutt'ora usati nell'esplosivistica, ed esplosivi "moderni", materiali di nuova concezione, che si discostano per sintesi e meccanismo di reazione esplosiva da quelli classici, meno noti al grande pubblico e su cui si stanno concentrando le ricerche più stimolanti in questo campo.

Esplosivi "classici"

Un materiale è definito esplosivo quando, in determinate condizioni, sviluppa con estrema rapidità una reazione esotermica, che si autosostiene e che produce un elevato volume di gas [1]. Si noti come né la quantità di calore, né la temperatura generati dal processo rientrano in tale definizione come fattori indispensabili.

Dai tempi della sua scoperta fino alla metà del XIX secolo, la polvere da sparo - la ben nota miscela di salnitro, polvere di carbone e zolfo - è stato l'unico preparato esplosivo noto all'uomo e il potere deflagrante, in tale miscuglio, è dato dall'intimo contatto, ottenuto grazie ad una macinazione accurata, della componente ossidante e riducente della formulazione. Solo a partire dalla sintesi della nitroglicerina nel 1846, ad opera del piemontese Ascanio Sobrero, i chimici hanno iniziato sempre più ad interessarsi alla preparazione di nuove sostanze esplosive, in cui gruppi funzionali con proprietà ossidanti e riducenti fossero presenti sulla stessa molecola, cercando così di poter accentuare, e modulare nel caso, tutte quelle caratteristiche di un esplosivo che ne influenzano gli utilizzi pratici.

Tra questi parametri si possono menzionare il volume dei gas sviluppati dalla reazione di una mole di esplosivo (riportati alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 bar), la stabilità dell'esplosivo agli sbalzi termici, all'impatto, allo sfregamento o alla scarica elettrica e, soprattutto, le due proprietà che maggiormente influenzano la scelta di un esplosivo per una determinata applicazione: la pressione e la velocità di detonazione. Questi ultimi due valori danno indicazioni rispettivamente sulla pressione massima raggiungibile dall'onda d'urto causata dall'esplosione e sulla velocità di propagazione dell'onda d'urto non appena questa venga generata.

A seconda della velocità di detonazione, le sostanze possono poi essere suddivise in due grandi categorie: gli esplosivi detonanti, con una velocità di detonazione maggiore della velocità del suono (ca. 340 m s⁻¹) e gli esplosivi deflagranti, con velocità nettamente inferiori. Questa suddivisione consente di discriminare gli esplosivi "da scoppio", adeguati alla costruzione di mine civili o per fini di demolizione, ma spesso difficili da controllare e indirizzare, e quelli "da lancio," in grado di essere più facilmente controllati e usati per il lancio di proiettili o razzi. Va altresì detto che questo tipo di denominazione non è del tutto univoca, in quanto molti esplosivi generalmente da scoppio, come la nitroglicerina, possono divenire da lancio in determinate condizioni, con opportune modifiche, e viceversa.

Per quanto riguarda la natura chimica di queste sostanze, negli ultimi anni dell'Ottocento e soprattutto in concomitanza con le due guerre mondiali nel XX secolo, lo sviluppo di nuove molecole con proprietà esplosive ha avuto un impulso enorme, ovviamente dettato da finalità belliche. L'applicazione delle tecniche di nitrizzazione, prima su materiali organici comuni di origine naturale (per ottenere nitrocellulosa (Fig. 1), nitroresine, ecc.) poi, in modo più mirato, con la sintesi di nuove molecole dall'elevato potere esplosivo, hanno portato allo sviluppo degli esplosivi che possiamo definire "classici", rappresentati principalmente dagli esteri nitrici, come la nitroglicerina e il pentaeritritolotetranitrato, PETN (Fig. 2), oppure i nitrocomposti, sia nitroaromatici, come il trinitrotoluene, TNT, e l'acido picrico (Fig. 3), sia le nitroammine alifatiche, come la ciclotrimetilenetrinitrammina, RDX, e la ciclotetrametilenetetrinitrammina, HMX (Fig. 4).

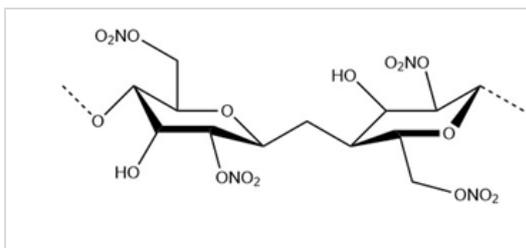


Fig. 1 - Nitrocellulosa

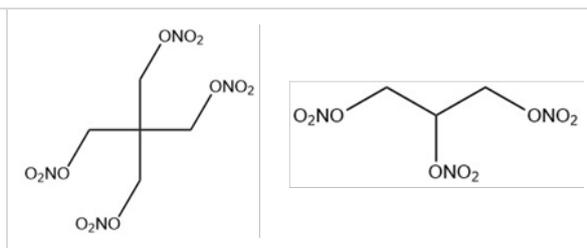


Fig. 2 - Esteri nitrici: pentaeritritolotetranitrato PETN (a sinistra) e nitroglicerina (a destra)

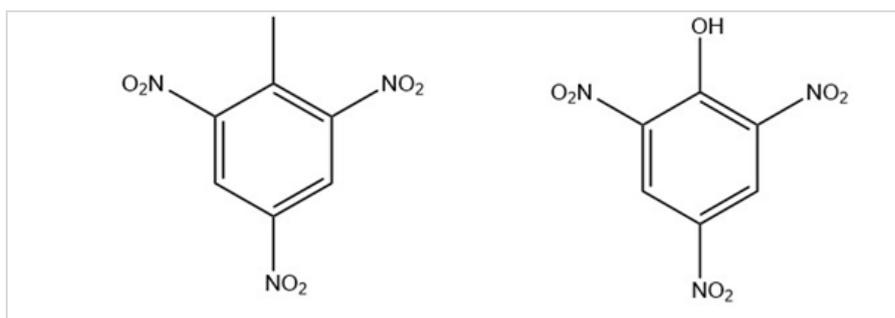


Fig. 3 - Esplosivi nitroaromatici: trinitrotoluene, TNT (a sinistra) e acido picrico (a destra)

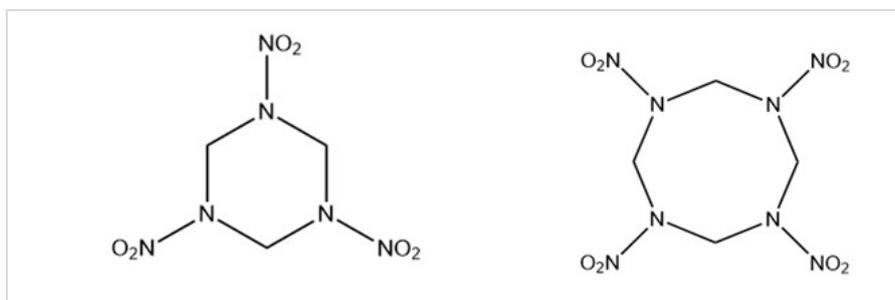


Fig. 4 - Nitroammine alifatiche: ciclotrimetilenetrinitrammina, RDX (a sinistra) e ciclotetrametilenetetranitrammina, HMX (a destra)

Questi composti sono caratterizzati dalla presenza di più nitrogruppi sullo scheletro aromatico o alifatico, sostituenti che dà loro caratteristiche esplosive, tanto che, in molti testi specialistici, i gruppi $-\text{NO}_2$ o $-\text{O}-\text{NO}_2$ vengono definiti “esplosifori” [2], in analogia ai gruppi cromofori che conferiscono alle molecole le spiccate proprietà ottiche.

Dal punto di vista applicativo, la nitroglicerina è un ottimo esplosivo primario: è caratterizzata da una velocità di detonazione molto elevata ($VD = 7750 \text{ m s}^{-1}$), ma è anche molto pericolosa da maneggiare, in quanto è in grado di esplodere ad ogni più piccola sollecitazione meccanica.

Il nitrato d’ammonio è invece un esplosivo fortemente igroscopico, con un’elevatissima solubilità in acqua (fino a 67% p/p) e molto stabile a temperatura ambiente, nel caso in cui presenti molecole d’acqua nei suoi cristalli; presenta però una velocità di detonazione molto più contenuta ($VD = 2500 \text{ m s}^{-1}$) [3].

Nel campo dei nitrocomposti, due casi esemplari che esaltano la presenza di gruppi esplosifori su uno scheletro alifatico sono l’ottanitrocubano ONC e l’esanitroesaazaisowurtzitanio, HNIW (Fig. 5).

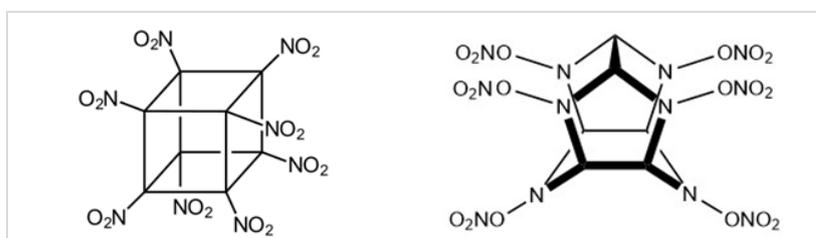


Fig. 5 - Ottanitrocubano ONC (a sinistra) ed esanitroesaazaisowurtzitanio, HNIW (a destra)

L’ONC è l’esplosivo più efficiente al momento conosciuto, considerando che 1 kg di ONC libera un’energia equivalente a 2,38 kg di TNT e che la sua densità è molto elevata ($d = 1,98 \text{ g cm}^{-3}$). Queste proprietà eccezionali sono da attribuire non solo al fatto che la molecola, durante la reazione di esplosione, si trasforma pressoché quantitativamente ed efficacemente in diossido

di carbonio e azoto molecolare (formalmente $C_8N_8O_{16} \rightarrow 8CO_2 + 4N_2$), ma anche che parte dell'energia liberata provenga dall'energia potenziale immagazzinata negli atomi di carbonio sp^3 sottoposti ad una notevole tensione strutturale, visto che si trovano all'interno dello scheletro del cubano, l'alcano di struttura - per l'appunto - cubica.

Anche l'HNW è un solido estremamente energetico, circa 1,80 volte più potente del TNT, con una velocità di detonazione elevatissima ($VD = 9380 \text{ m s}^{-1}$) e con una densità ponderale che è la maggiore di tutti gli esplosivi finora noti ($d = 2,04 \text{ g cm}^{-3}$). La buona stabilità termica e la scarsa emissione di fumi durante la sua decomposizione lo rende un propellente ideale per razzi e missili, dal momento che già ha dimostrato una capacità di liberare quasi il 20% di energia in più rispetto ai propellenti a base di HMX finora in uso.

Esplosivi "moderni"

A queste molecole esplosive più comunemente conosciute si sono poi affiancate nuove tipologie di materiali energetici di più recente concezione, studiati e preparati nella seconda metà del XX secolo, al fine di ottenere caratteristiche sempre più perfezionate in termini di



potenza, efficacia e, allo stesso tempo, di stabilità e sicurezza per gli operatori che devono impiegare tali esplosivi.

Possono essere ricordate, qui di seguito, tre principali tipologie, per brevità:

- Esplosivi in matrice polimerica
- Esplosivi ad alto contenuto d'azoto
- Liquidi ionici energetici

Le tre categorie sono molto diverse tra loro: la prima sfrutta lo stesso tipo di principi attivi contenuti negli esplosivi classici per poter originare l'esplosione, ma, grazie all'aggiunta di additivi e co-formulanti alla sostanza esplodente, è possibile potenziarne ed esaltarne gli

effetti; la seconda si basa su un approccio molto diverso, legato alla reattività tipica dell'azoto; la terza, infine, segue meccanismi intermedi tra i due precedenti, ma la natura di liquido ionico di questi materiali permette di ottenerne un'amplissima varietà, che, ricadendo sotto questa classificazione, possono essere applicati in ambiti anche molto diversi tra loro.

Esplosivi in matrice polimerica

Questa tipologia di materiali, noti anche con la denominazione inglese PBX, *polymer-bonded explosives*, sono in realtà formulazioni che vedono la compresenza, in una matrice polimerica, di composti dalle proprietà esplosive di concezione "classica" e di altri ingredienti ausiliari, non di per sé esplosivi, che vengono aggiunti per accentuare e ottimizzare le prestazioni del materiale composito finale. Il polimero, dunque, ha un ruolo chiave nel legare la sostanza esplosiva ai molteplici additivi, che altrimenti non potrebbero amalgamarsi tra loro in maniera stabile. Ciò rende la reazione più efficiente, ad esempio portando ad un aumento della temperatura di esplosione o del numero di molecole gassose generate e, conseguentemente, della pressione massima raggiungibile in uno spazio confinato.

Tali formulazioni in fase solida consentono di rendere modellabili composti esplosivi che, per loro natura, non lo sarebbero (per molte applicazioni esplosivistiche è importante poter plasmare l'esplosivo in forme e sagome ben definite) e di conferire al prodotto caratteristiche fisiche macroscopiche ottimizzate, in termini di praticità di uso e di trasporto, sicurezza di

impiego (stabilità all'innesco indesiderato e all'invecchiamento) e possibilità di modulazione delle caratteristiche detonanti o deflagranti, in funzione dell'impiego finale. Gli esplosivi in matrice polimerica sono oggi molto diffusi grazie ai loro bassi costi di produzione, alta versatilità e buon margine di sicurezza all'uso.

Un esempio di questa tipologia di sostanze è l'esplosivo conosciuto come PBXN-109, in cui si sfrutta una matrice di polibutadiene per legare RDX e alluminio ad altri ingredienti.

Questo esplosivo è formato per il 64% da RDX, il vero e proprio principio attivo della miscela, e per il 20% da alluminio, che aumenta la temperatura e la pressione dell'esplosione, quando, durante la combustione, in modo fortemente esotermico si ossida ad Al_2O_3 . Il polibutadiene compone invece il 7,3% della miscela, fungendo da legante polimerico. Un altro 7,3% è poi formato da diottilesandioato, un plastificante che rende il prodotto finale morbido e flessibile, in modo da renderlo più sicuro da maneggiare. Contiene, inoltre, l'isoforone diisocianato (1%), l'agente trattante che permette al butadiene di polimerizzare, piccole quantità di dantocol (0,3%), di-(2-idrossietil)-5,5-dimetilidantoina, come legante per migliorare le interazioni tra poliuretano ed esplosivo, una frazione di antiossidante (0,1%) per evitare che l'esplosivo si irrigidisca a dopo una lunga esposizione all'ossigeno atmosferico e tracce di bismuto, presente come catalizzatore per la formazione del polibutadiene in presenza di isoforone diisocianato [4].

Esplosivi ad alto contenuto d'azoto

In questa classe di materiali, la reazione di esplosione viene generata non da una combustione interna intramolecolare, bensì principalmente da una degradazione repentina dovuta quasi esclusivamente all'altissima entalpia di formazione di queste sostanze. Si tratta infatti di composti che contengono un'elevatissima percentuale di azoto in peso e generalmente con legami doppi o singoli tra un azoto e l'altro. Grazie all'intrinseca spinta termodinamica degli atomi di azoto a dare azoto molecolare, questi esplosivi basano le proprie caratteristiche esplosive su una veloce reazione red-ox che rilascia altissime quantità di energia e ingenti volumi di N_2 gassoso.

Questi materiali presentano, inoltre, il vantaggio di essere alquanto insensibili a sfregamento, impatto e scariche elettriche e possono essere innescati solo da un aumento drastico della temperatura o da un'altra esplosione [1].

La natura del meccanismo di reazione di questi materiali li rende molto efficienti, in quanto a partire da una mole di esplosivo si genera una grande quantità di moli di gas ad alte temperature, che aumenta ancor di più la pressione generata localmente dalla reazione. Inoltre, la struttura così ricca di azoto rende questi materiali più densi e con calore di formazione superiore alle loro controparti carbocicliche [5].

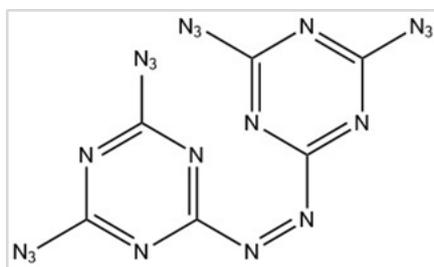


Fig. 6 - 4,4',6,6'-tetra(azido)azo-1,3,5-triazina, TAAT

Un esempio caratteristico di questa classe di esplosivi è la 4,4',6,6'-tetra(azido)azo-1,3,5-triazina, TAAT (Fig. 6). Nelle reazioni d'esplosione, gli unici prodotti, in assenza d'ossigeno, saranno azoto molecolare e cluster di carbonio che, in presenza di O_2 , saranno ossidati a CO e CO_2 . Nonostante la sua efficienza maggiore rispetto ad altri esplosivi più classici (v. entalpia di formazione di 2171 kJ mol^{-1}) [6], la TAAT presenta una sintesi alquanto delicata e complessa

(Fig. 7), che, senza dubbio, necessita di una perizia, in termini di passaggi sintetici e di reagenti, molto meno diffusa rispetto a quella necessaria per le ben note nitrazioni di alcoli o di idrocarburi aromatici.

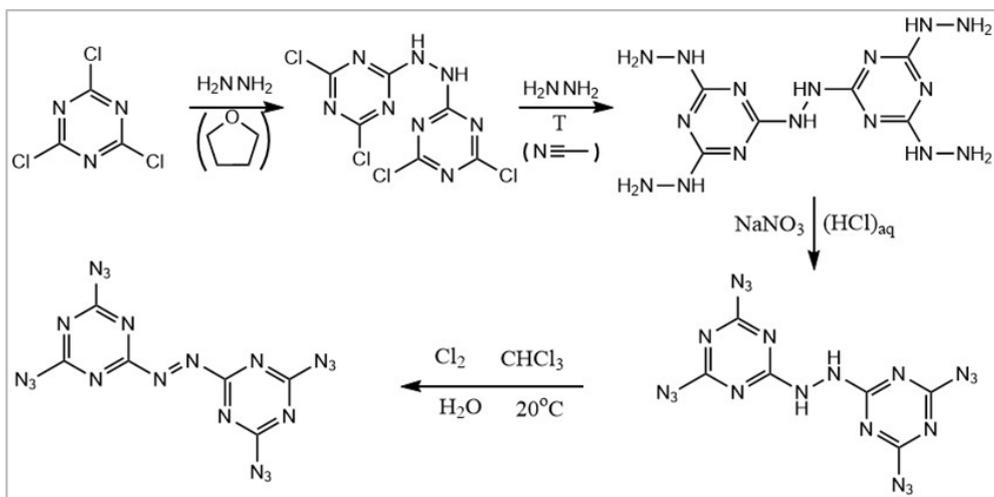


Fig. 7 - Schema riassuntivo della sintesi di 4,4',6,6'-tetra(azido)azo-1,3,5-triazina, TAAT, a partire da 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina

Liquidi ionici energetici

I liquidi ionici sono composti di natura salina costituiti da un anione ed un catione (di cui generalmente almeno uno dei due è di natura organica) con temperatura di fusione inferiore ai 100 °C. Negli ultimi decenni hanno trovato svariate applicazioni come solventi di reazione alternativi ai solventi organici convenzionali ad alta polarità. Vi sono però anche liquidi ionici progettati per essere sostanze altamente energetiche e, più specificamente, per dare reazioni esplosive. Nella maggior parte dei casi, una delle due componenti ioniche è una specie eteroaromatica, in grado di dar luogo a una decomposizione interna, causata dall'elevato numero di atomi di azoto presenti. Una particolarità interessante di questi materiali è data dal fatto che è possibile sintetizzare sali in cui il solo anione o il solo catione non sono esplosivi di per sé, ma lo diventano una volta uniti al loro controione.

I cationi possono essere, oltre a molecole organiche cariche positivamente o ioni ammonio, anche specie inorganiche metalliche come litio, argento o stronzio. La natura del metallo usato per questi liquidi ionici è molto importante, in quanto può influenzare la stabilità dell'esplosivo: generalmente, i sali contenenti cationi di sodio o litio (di tipo *hard*) portano con sé delle molecole di acqua disperse nel sale, aumentandone la stabilità ad urto e frizione; mentre i sali di argento (catione *soft*) sono particolarmente sensibili a questi stimoli meccanici esterni [7]. Invece, gli anioni più comunemente usati, oltre a molecole organiche complesse, sono specie ossidanti, come gli ioni nitrato o clorato, in grado di cedere ossigeno al catione durante la reazione e di far variare la densità ponderale del composto ionico. È in tal modo possibile spaziare da una densità di 1,03 g cm⁻³ il 5-amminotetrazolato di 1-metil-3-nonil-1H-imidazolio fino a 1,678 g cm⁻³ per il trifluorometansolfonato di 1-etil-3-metil-4-nitroimidazolio [5] e, conseguentemente, modulare la sensibilità a temperatura, impatto e sfregamento del liquido finale [7].

Con questa grande versatilità nella strategia sintetica è possibile, concentrandosi sulle caratteristiche di una sola specie ionica per volta, ottenere esplosivi che rispondano a specifiche esplosivistiche anche molto stringenti. Ad ogni modo, la maggior parte degli ioni organici impiegati e riportati in letteratura è però derivata dal tetrazolo o dal 1,2,4- e 1,2,3-triazolo, come, ad esempio, l'anione 4,5-diciano-1,2,3-triazolato o il catione 1,5-diammino-4-metiltetrazolio (Fig. 8).

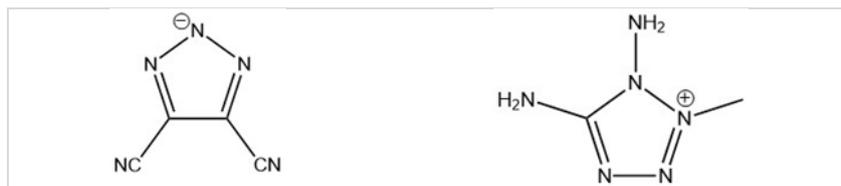


Fig. 8 - Ioni organici tipicamente impiegati nella sintesi di liquidi ionici energetici: l'anione 4,5-diciano-1,2,3-triazolato (a sinistra) e il catione 1,5-diammino-4-metiltetrazolio (a destra)

Va però ricordato che non tutte le coppie di ioni formano sostanze esplosive, dal momento che molteplici fattori chimico-fisici, come la presenza o assenza di gruppi ossidanti e riducenti, la capacità coordinante degli ioni presenti nel composto, la loro stabilità, ecc., devono entrare in gioco per determinare l'effettiva natura esplosiva dei liquidi ionici ottenuti. Infine, questi composti, possedendo bassissime tensioni di vapore, non danno luogo ad emissioni di composti volatili potenzialmente dannosi; d'altro canto, essendo polari e idrosolubili, possono risultare inquinanti se dispersi in acqua.

Conclusioni

Lo sviluppo di nuove sostanze esplosive ha ricevuto negli ultimi decenni una forte spinta grazie all'avvento di molecole di nuova concezione. Con gli esplosivi ad alto contenuto d'azoto è cambiato l'approccio alle nuove formulazioni, visto che le loro proprietà non sono più basate esclusivamente su una combustione interna intramolecolare, ma su una rapida ossido-riduzione degli atomi di azoto di varia natura contenuti nella molecola, con la formazione di elevati volumi di gas inerte ad alta temperatura (processo che può ovviamente essere sfruttato assieme alla combustione interna). Allo stesso modo, anche i liquidi ionici energetici hanno permesso di ampliare il ventaglio di esplosivi sintetizzabili, consentendo numerosissime combinazioni tra catione e anione e tra specie ossidante e specie riducente, a livello intramolecolare.

Va inoltre detto che, in generale, gli esplosivi di più recente concezione mirano ad essere più sicuri degli esplosivi classici, in termini di stabilità all'innescio accidentale, e sono concepiti per dare origine a meno prodotti pericolosi sia durante la loro sintesi, sia durante il loro utilizzo, riducendo al massimo la formazione di gas nocivi indesiderati (CO, NO_x, SO₂ ecc.) ad esplosione avvenuta.

Le tendenze future, infine, non si prefiggono lo scopo solamente di rendere più ecosostenibili le prossime generazioni di esplosivi, ma anche di sintetizzarne di più efficaci, unendo in un solo materiale più meccanismi di reazione, così da rendere il processo esplosivo più efficiente, senza però compromettere la capacità di controllarne gli effetti per le finalità lecite e pacifiche dell'esplosivistica.

Ringraziamenti - Gli autori ringraziano il Prof. Giuliano Moretti (Università degli Studi di Roma - La Sapienza) per l'approfondita discussione sui temi trattati in questo articolo.

BIBLIOGRAFIA

- ¹J.P. Agrawal, High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Wiley, Weinheim, 2010.
- ²V. Plets, *Zh. Obshch. Khim.*, 1953, **5**, 173.
- ³A.A. Deribas, V.A. Simonov, *Combust. Explos. Shock Waves*, 1999, **35**, 203.
- ⁴A. Lopez, Gli Esplosivi dal Secondo Dopoguerra ad Oggi, tesi di laurea triennale, Università degli Studi di Roma - La Sapienza, a.a. 2017-2018, relatore G. Moretti, p. 17-8.
- ⁵Q. Zhang, J.M. Shreeve, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10527
- ⁶S.V. Chapyshev, D.V. Korchagin, *Chem. Heterocyclic Comp.*, 2017, **53**, 791.
- ⁷G. Haixiang, J.M. Shreeve, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 7377.