

## La chimie des poudres et explosifs

par Jean Tranchant

(Société Nationale des Poudres et Explosifs, Centre de recherches du Bouchet, 91710 Vert-le-Petit)



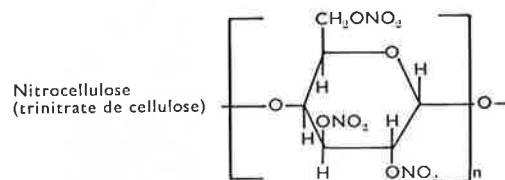
Il paraît nécessaire de fixer un peu de terminologie avant d'aborder le thème même de l'article. Les poudres et explosifs est un sujet peu connu, et souvent mal connu, y compris des chimistes. On appelle poudres des produits fabriqués, sous une forme qui peut être pulvérulente encore représentée par la poudre noire mais qui est généralement constituée de petits cylindres percés de perforations axiales, ou de bandes parallélépipédiques, quand il s'agit de poudres pour les armes d'infanterie ou d'artillerie classiques (poudres pour propulsion) ; cette forme peut être des blocs

pesant jusqu'à des dizaines de tonnes quand il s'agit de poudres pour les roquettes et missiles (poudres pour autopropulsion, ou propergols solides). Ces poudres ont une caractéristique commune : sous une pression de leurs propres gaz de combustion allant de 70 à 500 bars (propergols) ou de 3 000 à 6 000 bars (poudres pour armes), elles brûlent à une vitesse linéaire de combustion modérée, mesurée en mm/s. La composition des poudres est telle qu'elles sont en principe entièrement gazéifiables, donc avec une proportion choisie d'oxydant et de réducteur. Les poudres homogènes sont essentiellement à base d'esters nitriques, à la fois oxydants et réducteurs, tels que la nitrocellulose, la nitro-glycérine. Les poudres composites contiennent le plus souvent un oxydant inorganique, comme le perchlorate d'ammonium, enrobé dans un liant polymère carboné.

Les explosifs comprennent les explosifs primaires, ou d'amorçage, très sensibles au choc, servant à initier les combustions ou les détonations ; par exemple, on citera le fulminate de mercure, l'azoture de plomb, etc... Ils ne seront pas autrement cités dans cet article. Les explosifs secondaires sont des produits utilisés seuls ou en mélanges, éventuellement avec d'autres produits, qui chargent les têtes d'obus, de torpilles, les bombes, etc... (on ne parle pas ici de l'explosif nucléaire). Chimiquement, ils sont très voisins des produits constituant les poudres, mais leur présentation ou leur travail sont tels que leur vitesse de décomposition est de l'ordre de milliers de m/s, et que l'accroissement en un temps aussi bref du volume gazeux engendre une onde de détonation, brisante. Pour cette raison, on les appelle aussi explosifs brisants, ce qui est la correspondance du terme anglais High Explosives. A noter qu'explosives, en anglais, englobe l'ensemble, et que propellants est à la fois l'équivalent de poudres et propergols, bien que la poudre à canon soit souvent intitulée Gun Powder.

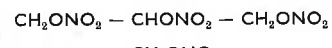
En France, on se contente généralement d'explosifs pour désigner les explosifs secondaires. Il est bien connu que la nitroglycérine en est un, très brisant ; la nitrocellulose sèche aussi ; mais le mélange des deux brûle sans détoner (au moins sous une faible épaisseur). Un autre ester nitrique utilisé comme explosif est le tétranitrate de pentaérythrite, ou pentrite. La plupart des autres produits sont des dérivés organiques nitrés, tels que l'acide picrique, ou mélinite, le trinitrotoluène, ou tolite, la cyclotriméthylènetrinitramine, ou hexogène, la cyclotétraméthylène tétranitramine, ou octogène, etc...

Tous ces produits peuvent brûler sans détour, si « l'épaisseur critique » n'est pas atteinte. Généralement, la détonation est initiée par une amorce, ou détonateur.

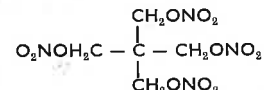


soit  $(C_6H_7O_{11}N_3)_n$

Nitroglycérine  
(trinitrate de glycérine)



Pentrite





De fait, le mélange sulfonitrique est le plus souvent utilisé dans les opérations de nitration industrielles, cependant, dans quelques cas, on peut préférer le mélange acétonitrique (nitration par le nitrate d'acétyle protoné) ou le mélange phosphonitrique, ou encore des mélanges sulfonitriques + nitrate de potassium, etc... Malgré l'identité du principe de la réaction, il faut distinguer entre les trois cas qui ont été cités, car ils se traduisent par des modes d'action différents.

### 1. Nitration des dérivés aromatiques (C-nitration)

C'est une réaction irréversible, commençant par la fixation d'un ion  $\text{NO}_2^+$ , puis d'un second, en *meta* par rapport au premier, puis d'un troisième : cas des nitrobenzènes.

Les positions de nitration peuvent être modifiées quand le noyau aromatique porte des substituants donneurs ou accepteurs d'électrons. On peut aussi être dans l'obligation de protéger le substituant contre l'oxydation amenée par l'agent nitrant : par exemple, on sulfone le phénol avant de préparer la mélinite.

En fait, il se produit toujours un peu de nitration sur les sites non privilégiés, et les produits obtenus sont des mélanges d'isomères qu'il est souvent nécessaire d'enrichir en celui qui est souhaité.

C'est ainsi que la nitration du toluène donne successivement :

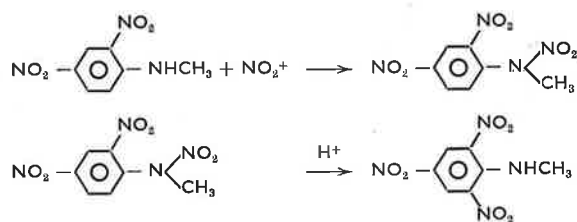
— un mélange *ortho* (60 %), *méta* (5 %), *para* (35 %), nitrotoluènes (liquides),

— un mélange 2-4 (75 %), 2-3 (1,5 %), 2-6 (20 %), 3-4 (3 %), dinitrotoluènes,

— un mélange 2-4-6 (95 %), 3-4-6, 2-3-6, etc..., trinitrotoluènes (solides).

Le sulfitage permet d'isoler la tolite, qui est l'isomère symétrique. Il faut noter que la nitration des amines aromatiques se complique d'une transposition en *ortho* du groupe  $\text{NO}_2$  fixé sur l'azote.

Par exemple, en milieu acide :



Ensuite, seulement on peut fixer un  $\text{NO}_2$  supplémentaire sur l'azote (pour obtenir un autre explosif, le tétryl).

### 2. Nitration des amines (N-nitration)

On vient de voir un exemple de fixation de  $\text{NO}_2^+$  sur l'azote. Cependant, les amines sont souvent très basiques et sont d'abord salifiées par l'acide de nitration, et le cation formé repousse l'agent nitrant. Il faut

alors avoir recours à des procédés tels que la catalyse, par exemple par  $\text{Cl}^-$ , ou bien effectuer la nitration par un nitrate d'alcoyle. Le milieu doit être fortement alcalin.

Par exemple, on peut nitrer l'aniline par le nitrate d'amyle, en présence de phényllithium :



L'hexogène est obtenu par nitration de l'hexaméthylènetétramine par l'acide nitrique pur. Cette réaction donne aussi l'octogène, comme sous-produit.

### 3. Nitration des alcools (O-nitration)

C'est une estérification, comme telle elle est réversible :



Cet équilibre donne une réaction moyenne dans le cas d'acide nitrique aqueux faible (moins de 55-60 %), où la nitration est peut-être le fait de  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$  ou de  $\text{HNO}_3$  lui-même. Il est très déplacé dans le sens de la nitration dans l'acide nitrique concentré.

Cependant, entre les concentrations 60 et 80 %, il y a de grands risques d'oxydation de l'alcool en aldéhyde ou acide ce qui conduirait à des nitrates instables, avec décomposition et formation de vapeurs nitreuses. On utilise généralement les mélanges sulfonitriques, pour une réaction pratiquement athermique. Il y a pourtant production de chaleur par suite de la dilution dans le milieu nitrant, notamment de l'eau contenue dans l'alcool de départ. Ceci conduit, par exemple, à nitrer la glycérine ne contenant que moins de 1 % d'eau.

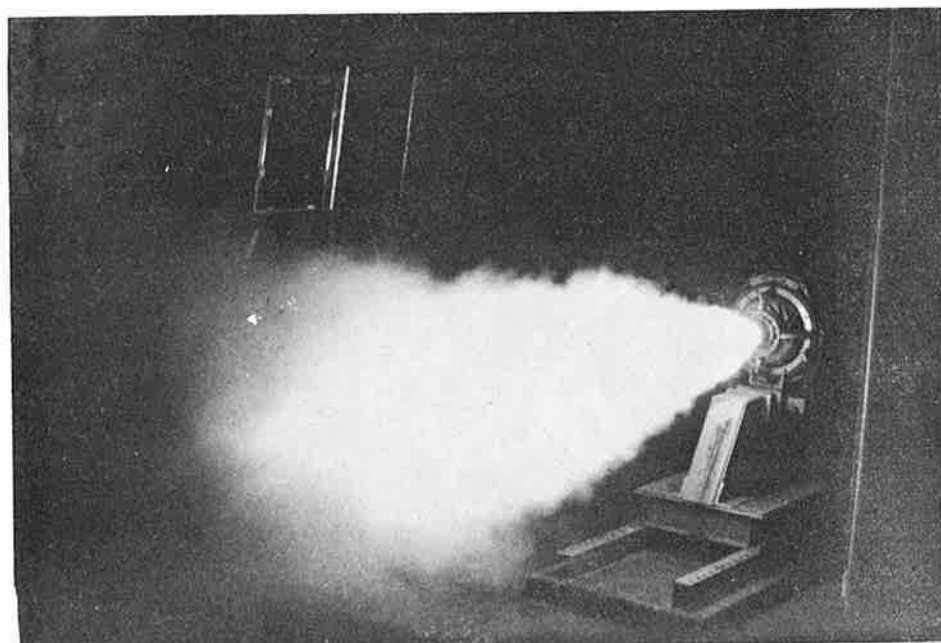
Dans le cas de la nitroglycérine on utilise un mélange de 49,5 % d'acide nitrique à 99 et 50,5 % d'oléum (ce qui équivaut à une teneur en eau de — 1 %). Il faut particulièrement surveiller la nitration car un peu de nitroglycérine reste en solution dans les acides résiduels, et elle peut s'y décomposer assez rapidement. On refroidit énergétiquement ceux-ci, dont la composition a une importance sur cette vitesse de décomposition, d'où le mélange sulfonitrique cité. La nitroglycérine est ensuite décantée, puis lavée à neutralité. Tous les procédés modernes sont continus.

Tous les esters nitriques liquides sont fabriqués suivant un procédé identique, mais la pentrite, solide cristallisé, est préparée dans l'acide nitrique pur, puis recristallisée dans l'acétone, avec dilution à l'eau.

### 4. Cas particulier de la nitrocellulose

Il s'agit d'une nitration d'un alcool, mais le phénomène est compliqué par le fait que la cellulose est un polymère dont la molécule est assez encombrée et passablement entortillée. Il y a donc un grand problème d'accessibilité des groupes OH, dont un est primaire et les deux autres secondaires.

Il est finalement très difficile de nitrer totalement la cellulose et d'obtenir la trinitrocellulose, taux d'azote 14,14. On ne peut pratiquement



Un tir de roquette au point fixe.

y parvenir que par le mélange acide nitrique + chlorure de méthylène, ou peut-être par nitration en phase vapeur.

En réalité, on cherche à obtenir des nitrocelluloses de taux d'azote allant de 11 % environ à 13,5 %, ce qui leur confère des propriétés différentes, que l'on fait varier encore par le degré de polymérisation et la longueur des chaînes que l'on obtient.

Ce sont donc des intermédiaires entre la di et la trinitrocellulose, que l'on obtient par nitration dans des mélanges sulfonitriques à 25 % d'acide nitrique environ, dont la teneur en eau règle le degré de nitration. Les acides résiduels sont récupérés et surdosés en acide nitrique et en oléum.

Le principal problème après la nitration est ce que l'on appelle la « stabilisation » de la nitrocellulose. Il faut, en effet, la rendre neutre, car elle se décomposerait spontanément en milieu acide; il faut d'autre part éliminer les esters sulfuriques qui ont pu se former. Ceci s'opère par traitement à l'eau à l'ébullition, ou même en autoclave, vers 120 °C, avec lavages ultérieurs. Cependant, ce traitement tend à dégrader quelque peu le produit, avec dépolymérisation et légère dénitruration.

### Les transformations de la matière

Les explosifs sont souvent utilisés sous leur forme brute, chargés par fusion, ou mélangés à des additifs permettant leur mise en forme. Par contre, les poudres et propergols nécessitent une importante phase de transformation de la matière, où la part purement chimique est très réduite.

Pour les poudres homogènes il s'agit essentiellement de gélaturiser la nitrocellulose, en lui fixant par des réactions du type accepteur-donneur d'électrons des produits tels que des cétones, de l'éthér-alcool (65-35), de la nitroglycérine, etc... Ces réactions ne s'opèrent qu'en chassant l'eau qui immobilise les sites actifs de la molécule. Suivant les cas, on chasse l'eau par déplacement chimique, ou par effet mécanique et thermique (laminage). La matière plastique obtenue peut ensuite être mise en forme par extrusion ou par moulage, ensuite de quoi on chasse les solvants volatils, quand on en a utilisé.

Pour les poudres composites, on constitue un mélange de perchlorate d'ammonium et, généralement, d'aluminium divisé, avec un pré-polymère de chlorure de polyvinyle, polyuréthane ou polybutadiène, et l'on cuit ensuite le produit moulé en forme.

Dans les deux cas, les grains ou blocs de poudre peuvent ensuite être découpés, usinés et subir d'autres traitements de finition purement mécaniques.

### Problèmes chimiques liés

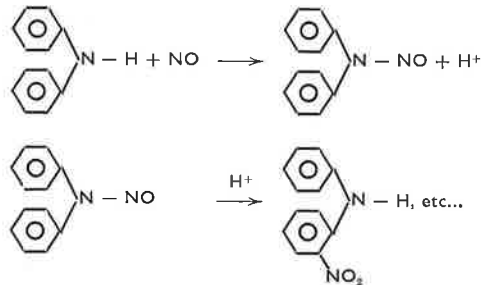
Les dérivés nitrés ou nitraminés industriels sont très stables aux températures de stockage. Il n'en est pas de même pour les esters nitriques qui se

décomposent avec production de gaz et de chaleur. Certains de ces gaz sont autocatalyseurs; il faut donc les capter et éviter leur accumulation, ainsi que celle de la chaleur, car la température d'auto-inflammation est basse : 170 à 180 °C.

Il y a donc des études chimiques très importantes, d'une part sur le mécanisme de décomposition des esters nitriques, qui est initialement radicalaire :



avec action immédiate du  $NO_2^\bullet$ , très oxydant, et une succession très complexe de réactions, d'autre part, sur la captation des gaz, essentiellement  $NO_2$  et  $NO$ , par des « stabilisants », tels que la diphénylamine. On observe une série de nitrosations, suivies de transposition fournissant la N-nitrosodiphénylamine, la nitro-2 diphénylamine, la N-nitroso nitro-2 diphénylamine, la dinitro-2,4 diphénylamine et dinitro-2,4' diphénylamine, etc..., jusqu'à théoriquement l'hexanitro-diphénylamine.



Cependant, on note par ailleurs une hydrolyse parallèle de la nitrocellulose par l'eau acide (elle serait aussi hydrolysée par l'eau basique), ce qui entre autres limite l'action stabilisante des dérivés de la diphénylamine au trinitré, au-delà duquel ils sont très acides.

On peut déduire de ceci qu'il y a d'importants problèmes de chimie analytique pour suivre l'évolution des esters nitriques et des stabilisants et évaluer les possibilités restantes de conservation des poudres.

### Bibliographie

On trouvera les détails de ce qui vient d'être sommairement décrit dans le cours de l'École Nationale Supérieure des Techniques Avancées « Fabrication et propriétés des substances explosives » par J. Quinchon.