

УДК 536.34:662.61:661.525:536.764:662.61

Новое поколение газогенерирующих составов для автомобильных мешков безопасности

Д. Б. ЛЕМПЕРТ, Г. Б. МАНЕЛИС

*Институт проблем химической физики РАН,
проспект Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка 142432 (Россия)**E-mail: Lempert@icp.ac.ru*

Аннотация

Описаны современные требования к бездымным газогенерирующим композициям для автомобильных мешков безопасности. Проанализированы возможные пути снижения температуры горения и доли токсичных газов в продуктах горения. Исследованы термостойкость потенциальных компонентов газогенерирующих композиций (органических соединений) и фазовое состояние нитрата аммония при температурах от -50 до $+100$ °С. Предложены пути фазовой стабилизации нитрата аммония органическими соединениями, не содержащими металлов или галогенов. Исследованы закономерности горения композиций, и найдены пути существенного повышения скорости горения составов на основе нитрата аммония.

Современные пороха для автомобильных мешков безопасности должны удовлетворять широкому набору жестких требований: бездымность (т. е. композиция должна быть построена на базе СННО-соединений); высокие скорости горения и термостойкость, сохранение эксплуатационных характеристик в течение 10–15 лет и практическое отсутствие в продуктах горения токсичных веществ, в том числе оксидов азота и монооксида углерода.

Существующие газогенерирующие (ГГ) композиции условно можно разделить на три категории. К первой относятся системы, содержащие в качестве окислителя соли металлов (нитраты, азиды, перхлораты и др.) [1–3]. Системы второй категории содержат в качестве окислителя нитрат аммония (НА) [4]. Составы с азидами уже запрещены в развитых странах из-за токсичности самих азидов, а для систем, содержащих металлы (в основном соли калия), характерно наличие конденсированных продуктов горения. Для предотвращения попадания в салон автомобиля дыма или аэрозоля необходимо создавать системы фильтрации. Составы с НА лишены этого недостатка, но НА имеет несколько фазовых переходов в температурном диапазоне

эксплуатации (от -50 до $+110$ °С): V → IV при -17 °С, IV → III при $+32.3$ °С и III → II при 84.2 °С [5–7], – поэтому при длительном хранении и больших перепадах температур структура содержащей НА композиции разрушается. С другой стороны, композиции с НА характеризуются очень низкой скоростью горения (около 3–5 мм/с при 100 атм) [8, 9].

Третий тип ГГ-композиций – это стехиометрически сбалансированные (брутто-формулы $C_aH_bN_kO_{2a+0.5b}$) смеси органических веществ, одно из которых представляет собой органический окислитель на основе нитроили нитратных производных. Эти системы бездымные, но с высокими температурами горения (свыше >3000 К), поэтому в продуктах горения в значительных количествах присутствуют монооксид углерода и оксиды азота. Объясняется это тем, что при температурах выше 2400 К равновесные концентрации этих газов очень велики, а при быстром расширении из камеры сгорания равновесие не успевает установиться, в результате чего происходит так называемый процесс закалки.

Газогенерирующие композиции нового поколения, лишённые перечисленных выше недостатков, не должны содержать других эле-

ментов, кроме С, Н, N и О, состав их должен быть близким к стехиометрическому, но то же время они должны иметь низкие температуры горения T_c (желательно вплоть до 2000–2200 К), при которых равновесное содержание СО и оксидов азота пренебрежимо мало. Кроме того, они должны быть термостабильными, так как в процессе эксплуатации могут нагреваться до высоких температур, и сгорать за 50–60 мс.

Разработка ГГ-композиций, удовлетворяющих всем поставленным требованиям, – задача чрезвычайно сложная, поскольку пригодных для этих целей органических соединений, твердых и термостабильных, не существует, и создание стехиометрической смеси с $T_c < 2600$ К (при 100–200 атм) возможно только на базе НА.

В рамках настоящей работы, во-первых, проведен термодинамический анализ путей создания новых органических соединений, способных стать основой стехиометрических композиций с низкой T_c . Найдены общие зависимости T_c от давления, элементного состава и энтальпии образования стехиометрической СННО-композиции [10]. На базе полученной аналитической зависимости создана пользовательская программа, позволяющая скомпоновать ГГ-композиции с заданной T_c , исходя из имеющейся базы данных по компонентам. Показано, что получение ГГ-составов с пониженными T_c без использования НА возможно только при условии создания органических соединений, в которых в одной молекуле сочетаются как традиционные для энергетических компонентов азот- и кислородсодержащие фрагменты ($-\text{NO}_2$, ONO_2 , $>\text{NNO}_2$), так и низкоэнтальпийные кислородсодержащие фрагменты (эфирные, карбонильные, карбоксильные, гидроксильные и т. п.) [11]. Ранее в химии органических азот- и кислородсодержащих окислителей такие соединения не исследовались, поскольку на их базе невозможно создание высокоэнергетических порохов, ракетных топлив и взрывчатых веществ. Но проблема создания экологически безопасных ГГ-композиций для автомобильных мешков безопасности не может быть решена с использованием традиционных окислителей для военных порохов, так как при $T_c > 3000$ К содержание вредных NO и СО в

продуктах сгорания стехиометрической композиции будет очень высоким. Намечен широкий круг органических соединений, которые следует синтезировать и исследовать. Частично такие соединения уже синтезированы в Институте органической химии (ИОХ) РАН в рамках данного исследования.

Во-вторых, проведены исследования по экспериментальному определению термостабильности и совместимости изученных соединений, а также анализ возможностей использования того или иного класса соединений в качестве компонентов ГГ-составов и влияния функциональных групп на термостабильность. Требования по термостабильности, предъявляемые к компонентам ГГ-составов для автомобильных мешков безопасности, несравненно более жесткие даже по сравнению с предъявляемыми к компонентам порохов, взрывчатых веществ и ракетных топлив. Это связано с тем, что в отличие от последних, которые в процессе эксплуатации хранятся при температуре окружающей среды (т. е. не выше 45–50 °С), в местах расположения газогенерирующих инфляторов в автомобиле температура может достигать 100–110 °С. Показано, что многие классы традиционных энергоемких соединений, например органические нитроэфиры, не удовлетворяют требованиям по стабильности. Полинитросоединения, в особенности построенные на базе ароматических циклов, очень стабильны, но при введении в молекулу дополнительно низкоэнтальпийных кислородсодержащих (особенно карбоксильных) групп для снижения температуры горения их стабильность резко падает.

В ИОХ РАН в рамках данного исследования синтезировано свыше 30 новых соединений различных классов: производные алифатических карбоновых кислот, мочевины, ее линейных и циклических аналогов, гуанидина, гидроксилamina и некоторых азотсодержащих гетероциклов, С-(2,2,2-тринитроэтоксид) производных, 2,2,2-тринитроэтиловых эфиров ароматических и гетероароматических карбоновых кислот. Большинство из полученных соединений оказались недостаточно стабильными для применения в автомобильных мешках безопасности. Некоторые из них, например динитроэфир винной кисло-

ты, медленно распадаются уже при комнатной температуре, у других (например, нитрата нитрогуанидина) уровень стабильности оказался в 10–15 раз ниже требуемого [12]. Есть надежда, что эти соединения можно будет использовать для мешков безопасности, если будут найдены методы их стабилизации (к примеру, добавляя стабилизаторы, в том числе дифениламин, подавляющие автокатализ, и даже проводя глубокую очистку вещества) или снижены требования по стабильности. Однако удалось найти ряд соединений, удовлетворяющих требованиям по стабильности или приближающихся к ним: это соединения, имеющие в своем составе группы $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NO}_2)_3$.

Кроме того, исследованы проблемы прогноза долговременного хранения соединений при повышенных температурах и поставлен вопрос об объективных критериях в выборе ограничений по допустимому уровню термостабильности.

В-третьих, исследованы закономерности фазовых переходов в НА. Помимо изучения НА как индивидуального окислителя, исследовали и его сокристаллизат с нитратом калия, который снимает фазовые переходы. Показано, что при содержании нитрата калия свыше 8 % может существовать только твердый раствор НА в фазе III и только в этом случае можно говорить о необратимости процесса фазовой стабилизации НА. Хотя при использовании в качестве окислителя НА, фазово-стабилизированного нитратом калия, доля твердой фазы в продуктах горения существенно ниже по сравнению с солями калия и других металлов, конденсированная фаза в продуктах горения все же остается. В связи с этим основное внимание уделялось поиску путей фазовой стабилизации соединениями, не содержащими металлов. При исследовании кинетики фазового превращения в НА обнаружено, что разрушение начальной фазы по разным направлениям кристалла происходит не синхронно, как и построение конечной фазы. Лимитирующей стадией процесса является не зарождение и рост центров новой фазы в недрах старой, а переход исходной фазы в некоторое промежуточное рентгеноаморфное состояние, которое в последующем реализуется в новую фазу.

Это характерно как для прямого, так и, в особенности, для обратного перехода. При обратном переходе можно даже получить почти полностью аморфную фазу. Показано, что для некоторых сокристаллизатов НА с другими солями или молекулярными соединениями, как и для некоторых твердых растворов замещения, фазовые переходы не характерны. Например, сокристаллизат НА с формиатом аммония не имеет фазовых переходов в температурном диапазоне от -50 до $+80$ °С. Найдены стабилизирующие добавки, которые при введении в небольших количествах в НА полностью блокируют фазовый переход V–IV. При этом фаза II переходит непосредственно в фазу IV, минуя образование фазы III, а фазовый переход IV–II протекает при температуре около 50 °С. Превращения IV–II не так сильно разрушают механическую структуру НА, как превращения IV–III–II, что показано при многократных циклических изменениях температуры образцов.

В-четвертых, исследованы возможности существенного повышения скорости горения композиций на базе НА. Поскольку время сгорания ГГ-состава для автомобильных мешков безопасности должно быть очень мало (до 50–60 мс), то линейная скорость горения должна составлять около 25 мм/с при давлении 200 атм, т. е. необходимо увеличивать скорость горения. Удалось найти различные новые способы формирования топливного заряда в основном за счет создания пористых композиций с определенной степенью пористости, что позволяет во много раз повысить скорость горения и регулировать ее уровень.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований предложены возможные пути снижения температуры горения стехиометрических композиций с помощью новых органических окислителей, в молекулы которых введены низкоэнтальпийные кислородсодержащие фрагменты. Найдены новые структуры на базе нитрата аммония, не имеющие фазовых переходов в температурном диапазоне эксплуатации, и стабилизаторы фазовых переходов, снижаю-

щие их количество (с 3 до 1) в диапазоне температур от -50 до $+100$ °С, что обеспечивает возможность хранения изделий в более жестком меняющемся температурном режиме. Исследована термическая стабильность широкого спектра соединений – потенциальных компонентов газогенерирующих композиций – и дан прогноз их поведения при долговременном хранении в условиях повышенных температур; выработаны критерии для выбора ограниченных по допустимому уровню термостабильности. Получены закономерности горения стехиометрических газогенерирующих композиций на основе нитрата аммония и найдены способы формирования топливного заряда путем создания пористых композиций с определенной степенью пористости, позволяющие во много раз повысить скорость горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ) (проект № 1882 “Разработка нетоксичных газогенерирующих составов для автомобильных мешков безопасности”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 5861571 США, 1999.
- 2 Пат. 5536340 США, 1996.
- 3 Пат. 6113713 США, 2000.
- 4 Пат. 6176950 США, 2001.
- 5 M. J. Herrmann and W. Engel, *Propellants Explos.*, 22 (1997) 143.
- 6 S. Yamamoto and Y. Shinnaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 37 (1974) 732.
- 7 B. W. Lucas, M. Ahtee, A. Hewat, *Acta Cryst. B.*, 35 (1979) 1038.
- 8 А. П. Глазкова, Катализ горения взрывчатых веществ, Наука, Москва, 1976.
- 9 Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, Наука, Москва, 1996.
- 10 Д. Б. Лемперт, Г. Б. Манелис, М. В. Махонина, Г. Н. Нечипоренко, *Хим. физика*, 22, 5 (2003) 65.
- 11 Д. Б. Лемперт, Г. Н. Нечипоренко, Г. Б. Манелис и др., Термодинамические аспекты создания на базе CHNO-соединений самогорящих газогенерирующих композиций с заданной температурой горения, XIV Междунар. конф. по химической термодинамике, С.-Петербург, 2002, с. 128.
- 12 G. B. Manelis, D. B. Lempert, G. N. Nazin, Ways to Develop Gas Generating Compositions for Automotive Airbags, 2004 Proc. of Sino-Russia Seminar on New Progress in Energetic Materials, China, Myannyang, Institute of Chemical Materials, 2004, pp. 319–331.