

非叠氮类气体发生剂的研究进展

刘影, 冯长根, 杨利

北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

摘要 非叠氮类气体发生剂具有的含氮量高、燃速快、安定性良好、无毒、绿色环保等优点,使其成为气体发生剂领域的研究热点,并在汽车安全气囊、航天器、消防灭火等方面有着广泛的应用前景。本文对比叠氮类气体发生剂的性能,详细介绍了唑类、嗞类、胍类和偶氮类非叠氮气体发生剂的性质;全面系统地综述了上述各类非叠氮气体发生剂国内外合成、表征与应用的研究进展;重点分析了各类型非叠氮气体发生剂的配方及性能参数,并探讨配方内不同组分对发生剂不同性能的影响,为进一步研发新型非叠氮类气体发生剂配方提供参考。经研究发现,同传统的叠氮类气体发生剂相比,虽然非叠氮类气体发生剂在产气量、燃速等性能方面有较大的提高,但因其存在价格昂贵等问题,目前仍然没有完全取代叠氮类气体发生剂。因此,在现有研究基础上,还需积极研发更加环保、无毒、高效、廉价和实用的非叠氮类气体发生剂。

关键词 气体发生剂;进展;绿色环保;非叠氮

中图分类号 TQ567

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.22.011

Progress in Research of Non-azide Gas Generating Composition

LIU Ying, FENG Changgen, YANG Li

State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The non-azide gas generating composition is a hot research topic due to its many features, such as high nitrogen content, fast burning rate, good stability, non-toxicity, and green environmental protection. It is widely applied in airbag, spacecraft, fire fighting and other fields. In this paper, compared with the traditional azide gas generating composition, the properties of azole, azine, guanidine and azoic gas generating compositions are analyzed in detail; the progresses in the synthesis, the characterization and the application are reviewed; the formulas and characteristic parameters are discussed. It is found that the non-azide gas generating composition has not completely replaced the traditional azide gas generating composition, despite its superior properties in many aspects, because of factors like the high price, the excessive heat of combustion, and the high temperature. Therefore it is necessary to develop a more environment friendly, non-toxic, effective, cheaper and practical non-azide gas generating composition.

Keywords gas generating composition; progress; environmental-friendly; non-azide

0 引言

气体发生剂又称产气剂,是指燃烧后能够产生气体的各种物质,最早是由火药或推进剂演化而来,目前已广泛应用于军事和民用方面^[1-7],例如,气体发生剂用于推动飞机涡轮、鱼雷的导向叶片和陀螺转子旋转;汽车安全气囊、各种救生船、救生衣和民航应急安全滑梯等设备的快速充气等;其在航天器变轨、无人机着陆、巡飞弹翼等方面也发挥着重要的作用^[8]。近几年,气体发生剂在果蔬保鲜剂^[9]及低密度乳炸药^[10]

方面也得到了应用。

传统使用的气体发生剂主要为叠氮化物,该类型气体发生剂以碱金属叠氮化物为可燃剂,以金属氧化物(Fe_2O_3 、 MnO_2 等)、硝酸盐(KNO_3 、 NaNO_3)和高氯酸盐为氧化剂,组成混合物,有时还加入催化剂、冷却剂等调节剂,提高其性能。但从安全性和价格等方面考虑,几乎所有叠氮化物类气体发生剂配方均选用 NaN_3 作为可燃剂,这是因为与其他叠氮化物相比, NaN_3 热稳定性好,在 410°C 左右仍不分解,且感度比其他

收稿日期:2012-05-31;修回日期:2012-06-21

基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室基金(QNKT12-02)

作者简介:刘影,博士研究生,研究方向为含能材料的表征及其应用,电子信箱:wjxly2006@yahoo.com.cn;杨利(通信作者),教授,研究方向为含能材料的制备、表征及其应用,电子信箱:yanglibit@163.com

叠氮化物都低。 NaN_3 气体发生剂具有点火容易、燃烧温度低、燃烧速度快、燃烧后产生大量无毒的氮气、工艺简单、成本低等优点,至今已广泛应用于各个领域,尤其用于汽车安全气囊领域。

虽然 NaN_3 具有以上优点,但它仍存在不足之处:

(1) NaN_3 是一种剧毒物质,对环境和操作人员带来很大危害,因此生产、运输和储存过程必须要有严格的防毒措施;(2) NaN_3 也存在燃烧后残渣多等问题^[8]。随着时代发展,科技进步,人们的环保意识提高,对气体发生剂的要求更倾向于安全与环保。因此,自20世纪90年代,人们就开始积极研发无毒环保、产气量大、燃烧温度低的非叠氮化物气体发生剂以代替 NaN_3 ^[11]。非叠氮化物是发展较快的一类绿色环保高能的气体发生剂,具有含氮量高、生成焓高、燃速快、安定性良好和爆炸强烈等优点^[12-13],现已成为气体发生剂研发中的一个重要研究方向。

目前,非叠氮化物气体发生剂主要集中在以唑类、咪唑类、胍类、偶氮类等非叠氮化物作为气体发生剂的研究方向上,其突出的性能使其在含能材料领域也备受关注^[14]。本文综述了近年来唑类、咪唑类、胍类和偶氮类非叠氮气体发生剂的国内外研究进展,为进一步研究新型气体发生剂提供参考。

1 唑类气体发生剂

唑类高氮含能化合物不仅具有高能量、低特征信号、钝感和环保等特性,而且密度大、生成焓高、气体生成量多,气体产物多为氮气,可达到少烟或无烟的效果。因此,近年来国内外科研工作者积极研发新型唑类含能化合物,某些唑类化合物并已较好地应用于气体发生剂中^[15-20]。

目前国内唑类气体发生剂的研究主要集中在合成阶段^[21-22],2011年赵卫星等^[23]以5-氨基四唑和硝酸镍为原料,合成了5-氨基四唑镍,具体合成路线如图1所示,并在合成的基础上通过热分析研究其分解过程。结果表明,该化合物产生的气体温度低,产气量较大,满足气体发生剂的条件,但仍未得到实际的应用。然而在美国、日本等国家,自20世纪90年代起就已经研发了很多新型唑类气体发生剂,并已应用于汽车安全气囊等领域。

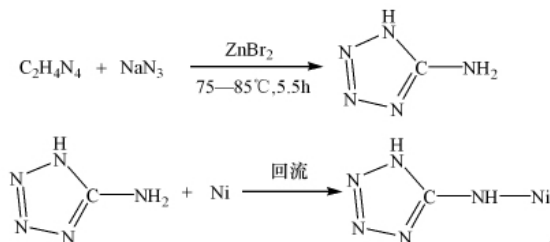


图1 5-氨基四唑合成路线图

Fig. 1 The route for synthesizing nickel(II) complex of 5-aminotetrazole

1991年美国学者 Poole^[24]发明了一种新型非叠氮类气体发生剂,该气体发生剂以5-氨基四唑作为燃料和产气药剂,

并创新加入了 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaNO_3 作为氧化剂和 SiO_2 添加剂,有效提高了产气量。1993年 Lund 等^[25]在5-氨基四唑的基础上,加入过渡金属 Zn 和 Cu,合成得到5-氨基四唑过渡金属盐,再加入传统的氧化剂,该配方气体发生剂燃烧产生的 N_2 含量高,极其适用于自动安全气囊及其他充气设备的快速充气。1997年 Highsmith 等^[26]研究以双四唑氨作为气体发生剂燃料,同传统的 NaN_3 气体发生剂相比,该类型气体发生剂燃烧反应产物无毒、燃烧速率快、产气量大。如图2所示,在同一反应容器内,与 NaN_3 相比,BTA 能在更短的燃烧时间内产生更多的气体,使容器内的压力更高。

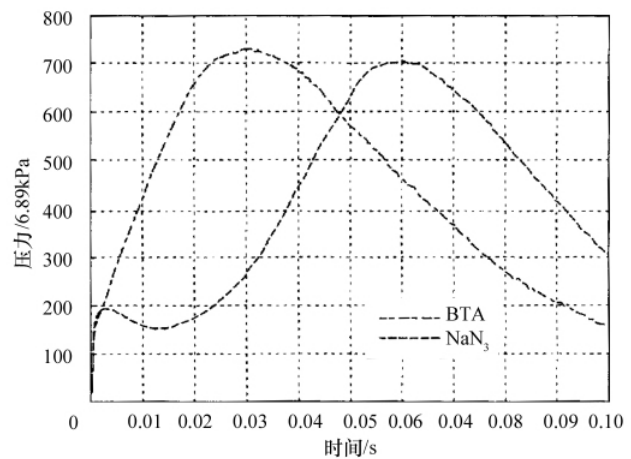


图2 BTA 和 NaN_3 燃烧反应压力与时间关系图

Fig. 2 The relationships between pressure and time for BTA and NaN_3

进入21世纪后,国外学者为提高唑类气体发生剂的性能,将注意力从合成新型的唑类气体发生剂,转移到研发新型氧化剂,以及与唑类、胍类、咪唑类等非叠氮化物联用的配方研究方向上。2006年 Burns 科研组^[27]在5-氨基四唑硝酸盐中加入新型氧化剂稳相硝酸铵,该气体发生剂的产气量较以往有很大的提高。2007年该科研组^[28-29]在上述配方的基础上,首次加入气相 SiO_2 作为添加剂,使得该配方气体发生剂的性能测试结果满足美国政府关于汽车热刺激标准的要求,并成功应用于汽车安全气囊中,具体应用如图3所示。

2010年日本学者 Yusuke 等^[30]将金属硝酸双铵盐作为一种新的氧化剂加入到5-氨基-1-氢-四唑为燃料的气体产气剂中,研究了其燃烧和热分解特征,结果表明,该氧化剂有效地提高了燃烧性能。2011年美国学者 Shingo 等^[31]研究将胍盐 1,5-二-1-氢-四唑/金属氧化物作为现有气体产气剂的替代品,并对混合物的燃烧和感度性能进行了表征,发现其性能有很大的提高。同年,日本大赛璐化学工业株式会社^[32]发明了一种造渣性良好的气体发生剂组合物。该气体发生剂组合物以四唑类、胍类、三咪唑类、硝基氨基类化合物中的至少一种作为燃料,质量占10%—60%,氧化剂的质量占10%—70%,除氧化铁外的冷却剂质量占1%—20%,其中,上述冷却剂的体积平均粒径(D50)为10—70 μm 以上。通过冷却剂的作用,不仅

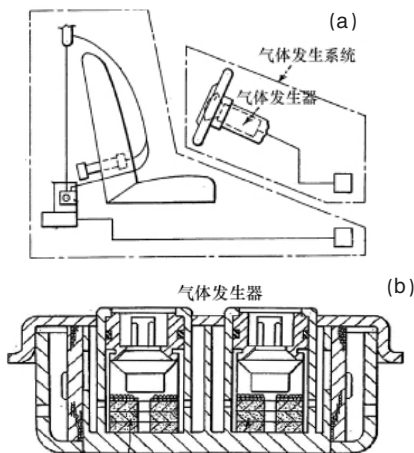


图3 汽车安全气囊结构图
Fig. 3 The structure of air bag

表1 唑类气体发生剂配方及性能

Table 1 Formulations and properties of azole gas generating compositions

序号	配方	质量比	燃烧温度/K	燃烧速率/(mm·s ⁻¹)	产气量/(mol·100g ⁻¹)	文献
1	5AT;NaNO ₃ ;Sr(NO ₃) ₂ ;SiO ₂	33.0:10.0:49.0:8.0	1853	17.8	—	[24]
2	Zn(AT);Sr(NO ₃) ₂	29.0:71.0	1450	11.33	—	[25]
3	BTA;CuO	22.8:77.2	1517	27.4	1.04	[26]
4	5-ATN;PASN	73.12:26.89	—	17.53	3.82	[27]
5	APV;PSAN;BHT·2NH ₃	8:80.60;11.40	2206	29.4	3.99	[33]

2 噁类气体发生剂

三噁、四噁类化合物是近年来国内外研究较多的一类高氮化合物,其化学潜能主要来源于其正生成焓,且大多不含硝基基团,感度较低、热稳定性较好;同时分子结构中的高氮、低碳氢含量不仅使其产气量大、燃烧产物少烟或无烟,而且还可使其更容易达到氧平衡^[34]。因此,国内外学者针对噁类气体发生剂也做了大量的研究工作^[35-37],且部分噁类化合物已应用于气体发生剂的生产中^[38-39]。

早在1998年日本大赛璐化学工业株式会社的大和洋^[40]就成功申请了噁类配方的气体发生剂,其中含作为燃料的三胍基三噁,以及作为氧化剂的含氧酸盐、金属氧化物和金属二氧化物或其混合物。该配方气体发生剂长期稳定性好、安全性高,并具有良好的燃烧特征,可以通过挤压成型法将其最小化,并进行批量生产,应用于汽车安全气囊。随后,科研工作者们又提出了如何增加汽车安全气囊的机械稳定性,确保人车安全的问题。2002年美国研究者 Helmy 等^[41]研究发现,通过减少气体发生剂用量可解决此问题,但要求气体发生剂具有更好的燃烧及产气性能,为此该团队研发了一种新配方,该配方包括无机盐氧化剂、水溶黏合剂和1%—10%的3,6-二氨基-1,2,4,5-四噁,其产生量较以往的噁类气体发生剂有显著提高,能完全满足汽车安全气囊使用的要求。

在国内,科研工作者们对噁类化合物进行了大量的合成研究^[42-45],考虑到试探性实验存在耗资大、实验效率低、研制

可以降低燃烧温度,而且可以提高造渣性。

上述研究中典型唑类气体发生剂配方及性能参数如表1所示。其中:AT为氨基四唑;BTA为双(1,2-2H-5-四唑)胺;APV为聚乙烯基四唑铵;PSAN为稳相硝酸铵;BHT·2NH₃为5,5'-双-1-氢-四唑;5-ATN为5-氨基四唑硝酸盐。

从表1可以看出,过渡金属Zn的加入,使得Zn(AT)配方气体发生剂的燃烧温度降低,但同时也存在燃烧速率慢的问题。与5AT和Zn(AT)配方相比,BTA配方气体发生剂的燃烧温度相对较低,基本与Zn(AT)配方持平,但燃烧速率明显过慢,经查阅文献^[46]发现BTA也存在热稳定性较差、价格昂贵等缺点。以APV、PSAN和BHT·2NH₃为配方的气体发生剂产气量较大,但是存在燃烧温度高、燃速速率极慢的问题。而以5-ATN和PASN为配方的气体发生剂则相对较好地解决了上述问题,其燃烧速率适中、产气量高。

周期长、危险性大等问题,因此,近年来一些学者从理论上研究噁类高氮化合物的微观结构与性能的关系^[46-51],以利于提高噁类气体发生剂的性能,为开发新型噁类气体发生剂奠定理论基础。2011年李玉平^[52]在前人合成与理论研究的基础上,研发了一种基于ANPZO(2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-吡唑)安全气囊的新型气体发生剂,ANPZO的合成路线如图4所示,该气体发生剂的原料质量百分比分别为:ANPZO(35%—45%)、硝酸铵(30%—40%)、高氯酸钾(8%—15%)、氟橡胶(3%—7%)、相稳定剂(0—5%)、催化剂(2%—5%),混合后压制成药片,该配方气体发生剂具有燃烧残渣率低、产气量大、燃烧速度快等优点,能在规定保护乘客生命的时间内瞬间生成膨胀所需的气体量,同时在产气中解决了叠氮化钠类气体发生剂存在的毒性问题。该成果于2011年4月13日成功申请为发明专利^[53]。

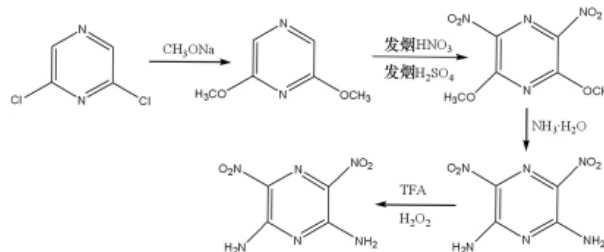


图4 ANPZO的合成路线

Fig. 4 The route of synthesizing ANPZO

上述研究中典型嗞类气体发生剂配方及性能参数如表 2 所示。其中:THT 为三胂基三嗞;AN 为硝酸铵;PA 为聚乙烯醇;ANPZO 为 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗞;AN 为氨基四唑;PA 为聚乙烯醇。

从表 2 可以看出,同 $\text{Sr}(\text{NO}_3)$ 和 KNO_3 相比,CuO 可以有效

降低燃烧温度,但与此同时带来燃速和产气量低的问题;而 $\text{Sr}(\text{NO}_3)$ 作为氧化剂,该配方气体发生剂的产气量大,但存在燃烧温度较高的问题; KNO_3 的加入可有效解决 CuO 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)$ 作为氧化剂时所产生的问题,产气量大,燃烧温度适中;AN (硝酸铵) 的加入则可以更好地降低燃烧温度。

表 2 嗞类气体发生剂配方及性能

Table 2 Formulations and properties of azine gas generating compositions

序号	配方	质量比	燃温/K	燃速 $/(mm \cdot s^{-1})$	产气量 $/(mol \cdot 100g^{-1})$	文献
1	THT;CuO	17.0:83.0	1358	3.2	1.19	[40]
2	THT; $\text{Sr}(\text{NO}_3)$	27.8:72.2	2506	14.0	2.29	[40]
3	THT; KNO_3	28.7:71.3	2131	18.8	2.11	[40]
4	AN;PA;3,6-diamido-1,2,4,5-tetrazine	77.66:15.96:6.38	<2000	—	4.2	[41]
5	ANPZO;AN; KClO_4 ;相稳定剂;CuO;可溶性氟橡胶	36.35:38.82:11.78:4.55:3.5:5	2360	60.61	3.14	[54]

3 胍类

胍类气体发生剂是另一类高性能的非叠氮类气体发生剂,该类气体发生剂主要包括硝基胍、硝酸胍、硝酸三氨基胍,胍的衍生物等,具有化学稳定性高,产气量大,原料易得的特点。近 10 年来,胍类气体发生剂逐渐被广泛应用^[56-59]。

为提高气体发生剂的热稳定性,2001 年美国密歇根大学安娜堡分校的 Khandhadia 等^[60]研发了一种新型胍类气体发生剂,其主要成分为硝基胍、稳相硝酸铵或者非金属氧化剂,该配方产气量大,最大优势是热稳定性较以往嗞类和嗞类气体发生剂有很大提高。随后,Mendenhall 课题组在前人研究的基础上,对胍类气体发生剂也进行了大量的研究工作,2006 年该组^[61-63]对配方进行改进,首次在配方中加入磷酸氢二胺双四唑铜盐,经研究发现过渡金属铜盐的加入可以有效提高燃烧速率和压力敏感度,此配方气体发生剂更适合应用于汽车安全气囊。2007 年该课题组^[64]又提出将配方内的过渡金属盐变为双 4-硝酰咪唑铜盐,其产气性能较配方中加入磷酸氢二胺双四唑铜盐气体发生剂的产气性能有所提高。2009 年该组^[65]在上述配方基础上加入高氯酸盐添加剂,结果表明新配方使气体发生剂的拉伸性能有很大改善。

2011 年日本国奥托里夫 ASP 股份有限公司^[66-67]申请了高性能气体发生组合物和含有玻璃纤维的气体发生组合物两个发明专利,发明公开的喷雾干燥技术形成的气体发生剂细粒提供了优良的性能,包括高的燃烧速率和高的产气率,其

平均线性燃烧速率大于或等于大约 1.5inh/s (约 38.1mm/s),产气率大于或等于大约 $3\text{mol}/100\text{g}$,该气体发生剂组合物中分布有多种压力敏感性调节玻璃纤维微粒,用以降低气体发生剂的压力敏感性和/或增加燃烧稳定性。随后,美国天合汽车公司(TRW)^[68]研发出用于驾驶者侧面安全气囊模块的 D110 型气体发生器(图 5),使安全气囊模块重量减掉了 2/3,该气体发生器使用的发生剂主要成分是硝酸胍,通过添加一些专用的化学成分对其性能进行了改性,以达到 TRW 所需要的化学性能要求。研究发现仅仅改变 2%—3% 的混合物,产气性能就完全改变。

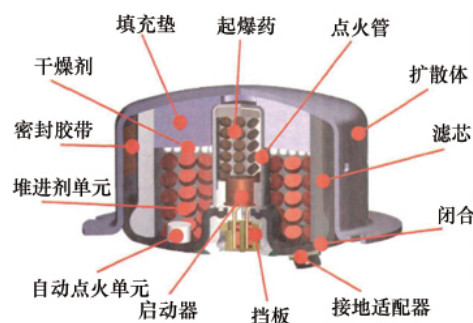


图 5 TRW-D110 型气体发生器重要零部件

Fig. 5 The main parts of gas generator TRW-D110

上述研究中典型胍类气体发生剂的配方及性能参数如表 3 所示。

表 3 胍类气体发生剂配方及性能

Table 3 Formulations and properties of guanidine compound gas generating compositions

序号	配方	质量比	燃烧温度 /K	燃烧速率 $/(mm \cdot s^{-1})$	产气量 $/(mol \cdot 100g^{-1})$	文献
1	GN;bCN;CuDABT;bCuATN; Al_2O_3 ;SiO ₂	28.58:21.36:4:43.36:1.5:1.2	1959	38.71	—	[61]
2	bCN;GN;Cu(CH ₂ N ₃) ₂ ; Al_2O_3 ;SiO ₂	50.67:26.33:20:2.7:0.3	—	22.79	—	[62]
3	GN;bCN;5-ATN/bCN Complex;AP; Guar gum; Al_2O_3	23.65:14.87:48.78:7.3:2.7	—	56.35	—	[63]
4	bCN;hexamine cobalt III nitrate;GN;CC-1	34.34:45.66:10:10	—	18.87	2.94	[64]
5	bCN;GN;SiO ₂ ;KP	26.0:59.7:0.3:14.0	<2300	43.7	5.2	[66]

表 3 中 GN 为硝酸胍盐; bCN 为碱式硝酸铜; CuDABT 为磷酸二胺双四唑铜; bCuATN 为 5-氨基四唑硝酸铜盐; CC-1 为双 4-硝基咪唑二价铜盐; AP 为高氯酸铵; KP 为高锰酸钾。

从表 3 可以看出, 胍类气体发生剂主要以 GN 作为燃料, 以 bCN 为氧化剂, 以 SiO_2 为添加剂, 此类配方的气体发生剂燃烧速率和产气量均较唑类、噁类气体发生剂高。

4 偶氮类气体发生剂

偶氮类化合物主要包括偶氮四唑二胍、二硝酸偶氮二甲脒及偶氮四唑二氨基胍等, 该类化合物产气量很大, 适宜于航天等允许燃烧温度较高的场合^[69-73]。目前, 国内外学者在偶氮类化合物合成方面做了大量的工作, 一些化合物已在推进剂领域得到广泛应用, 但由于偶氮类化合物存在燃烧温度高等问题, 因此在气体发生剂领域应用较少。

2001 年美国密歇根大学安娜堡分校的 Khandhadia 等^[69]除研究胍类气体发生剂外, 还探索新型偶氮类气体发生剂, 他们以 5,5'-偶氮四唑二胍盐为非叠氮且富氮燃料, 以稳相硝酸铵为氧化剂, 通过燃烧反应测试发现该配方气体发生剂产气量大、固体残渣少、燃烧速率适中、热稳定性高、发射性能好, 适用于汽车安全气囊。2003 年, 该组^[74]又提出以 5,5'-偶氮-1 氢-四唑和稳相硝酸铵为配方的气体发生剂, 其中偶氮类化合物的含氮量高, 因此燃烧时产气量大, 且热稳定性也较高, 不易发生爆炸。2009 年, 日本学者 Kodama 等^[75]设计了一款产气器, 设备内部结构如图 6 所示, 该设备内填充的气体发生剂以偶氮双四唑和 5-氨基四唑的混合物作为燃料,

以金属硝酸盐或高氯酸盐为氧化剂, 该配方气体发生剂产气性能良好。测试分析结果表明, 该设备可安装于汽车或航空飞行器内, 用于保护人体安全。

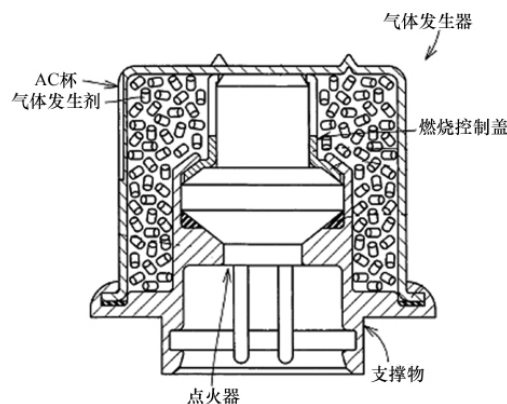


图 6 Kodama 等设计的气体发生器内部结构示意图

Fig. 6 The structure of gas generator designed by Kodama *et al.*

上述典型偶氮类气体发生剂的配方及性能参数如表 4 所示。其中: PSAN 为稳相硝酸铵; GZT 为 5,5'-偶氮四唑二胍盐; ABHT·2GAD 为 5,5'-偶氮-1 氢-四唑。

从表 4 可以看出, 目前偶氮类气体发生剂主要以稳相硝酸铵为氧化剂, 此氧化剂的加入有利于偶氮化物在燃烧过程中释放出大量的气体, 因此上述配方气体发生剂的产气量均较大。与此同时, 同其他非叠氮类气体发生剂相比, 偶氮类气体发生剂的燃烧温度较高。

表 4 偶氮类气体发生剂配方及性能

Table 4 Formulations and properties of azoic compound gas generating compositions

序号	配方	质量比	燃烧温度/K	燃烧速率/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	产气量/($\text{mol}\cdot 100\text{g}^{-1}$)	文献
1	PSAN; GTZ	78.22:21.78	2254	13.9	4.06	[60]
2	PSAN; CuO; Azodicarbonamide	68.27:3.25:27.50	—	56.35	—	[63]
3	PSAN; ABHT·2GAD	78.45:21.55	—	—	3.95	[74]

5 展望

与传统的 NaN_3 相比, 非叠氮类气体发生剂的含氮量、产气量和燃烧速率均有很大的提高, 但燃烧热和燃烧温度也较 NaN_3 高, 且价格较昂贵, 因此, 目前非叠氮类气体发生剂还没有完全取代 NaN_3 类气体发生剂。

随着气体发生剂在汽车安全气囊、航天器、消防灭火等方面的广泛应用, 对其性能要求也越来越高, 且从绿色环保角度出发, 更应积极开发胍类、唑类、偶氮类等非叠氮类、无毒气体发生剂以取代 NaN_3 , 研究环保、无毒、高效、廉价、实用的气体发生剂必将是未来的发展趋势。目前, 国内外研究人员正在积极研究新型非叠氮类气体发生剂配方, 今后还需制备出更多含氮量较高、性能良好的非叠氮类气体发生剂。从数学角度通过理论计算探索和综合评价气体发生剂的各种性能, 也将为气体发生剂广泛地应用奠定理论基础。

参考文献 (References)

- [1] Hubbuch T N, Florence, Murfree J A, *et al.* Gas generation carrier. US: 3535262[P]. 1970-10-20.
- [2] Burns S P, Williams G K. Autoignition compositions: US: 0044675 [P]. 2007-03-01.
- [3] Hussey B, Tingey D R, Brisighella D G, *et al.* Generant beads for flexible applications: US, 0151640[P]. 2007-07-05.
- [4] Stevens BA, Dunham S M G. Gas generator containing a flash suppressant: US, 0275808[P]. 2010-11-04.
- [5] Robbins S M, Sampson W P. Gas-generating devices with grain-retention structures and related methods and systems: US, 0307775 [P]. 2010-12-09.
- [6] Blau R J, Rozanski J D, Truitt R M, *et al.* Men rated fire suppression system and related methods: US, 0226493[P]. 2011-09-22.
- [7] Mendenhall I V, Lund G K, Hussey B. Combustion inhibitor coating for gas generants: WO, 017192[P]. 2011-02-10.
- [8] 王宏社, 杜志明. 烟火型气体发生剂研究进展 [J]. 含能材料, 2004, 12

- (6):376-380.
Wang Hongshe, Du Zhiming. *Energetic Materials*, 2004, 12(6): 376-380.
- [9] 钟梅. 瓜果保险技术的研究与应用[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2006.
Zhong Mei. Study and application of the techniques of fruits preservation [D]. Wulumuqi: Xinjiang University, 2006.
- [10] 皮欧·弗朗西斯科·佩雷斯·科尔多瓦, 路易斯·阿尔弗雷多·卡德纳斯·洛佩茨. 低密度炸药乳液: 中国, 102153428[P]. 2011-08-17.
Perez Francisco P C, Luis Alfredo C L L. Low density explosive emulsion: CN, 102153428[P]. 2011-08-17.
- [11] 王宏社. 富氮基烟火气体发生剂研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2005.
Wang Hongshe. Study on nitrogen-rich based gas generating pyrotechnic compositions [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2005.
- [12] 王琼, 李吉祯, 蔚红建. 偶氮四唑非金属盐的研究进展 [J]. 含能材料, 2010, 18(5): 592-598.
Wang Qiong, Li Jizhen, Wei Hongjian. *Energetic Materials*, 2004, 2010, 18(5): 592-598.
- [13] 杨利. 富氮化合物化学及其应用的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2002.
Yang Li. Researches on chemistry and application of nitrogen-rich compounds[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002.
- [14] 李志敏, 张建国, 张同来, 等. 硝基四唑及其高氮化合物[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 639-647.
Li Zhimin, Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, et al. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(4): 639-647.
- [15] 牛群钊, 王新德, 崔小军, 等. 四唑含能材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 7-16.
Niu Qunzhao, Wang Xinde, Cui Xiaojun, et al. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(1): 7-16.
- [16] Date S, Sugiyama T, Itadzu N, et al. Burning characteristics and sensitivity characteristics of some guanidinium 1, 5'-bis-1H-tetrazolate/metal oxide mixtures as candidate gas generating agent [J]. *Propellants explosives pyrotechnics*, 2011, 36: 51-56.
- [17] Klapökte T M, Stierstorfer J, Tarantik K R. Barium salts of tetrazole derivatives - synthesis and characterization [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 35: 395-406.
- [18] Fischer N, Karaghiosoff K, Klapökte T M. New energetic materials featuring tetrazoles and nitramines -synthesis, characterization and properties [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2010, 636: 735-749.
- [19] Meng L Q, Du Z M, He C L, et al. 1,5-Diaminotetrazolium chloride[J]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2010, 66: 984.
- [20] Tao G H, Guo Y, Parrish D A, et al. Energetic 1,5-diamino-4H-tetrazolium nitro-substituted azolates[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(15): 2999-3005.
- [21] 周小清, 马卿. 5,5'-胂基-双四唑的合成与性能 [J]. 含能材料, 2011, 19(3): 361-362.
Zhou Xiaoqing, Ma Qing. *Energetic Materials*, 2011, 19(3): 361-362.
- [22] 唐计光. 过渡金属、稀土与 $C_4H_5N_4O$ 含能配合物的合成、表征和性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2011.
Tang Jiguang. Synthesis, characterization and properties of transition metals and rare earth complexes with $C_4H_5N_4O$ ligand [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2011.
- [23] 赵卫星, 姜红波. 5-氨基四唑镍的合成及热分析研究 [J]. 应用化工, 2011, 40(11): 1868-1870.
Zhao Weixing, Jiang Hongbo. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(11): 1868-1870.
- [24] Poole D R. Azaide-free gas generant composition with easily filterable combustion products: US, 5035757[P]. 1991-07-30.
- [25] Lund G K, Stevens M R, Edwards W W, et al. Non-azide gas generant formulation, method, and apparatus: US, 005197758[P]. 1993-03-30.
- [26] Highsmith T K, Blau R J, Lund G K. Bitetrazoleamine gas generant compositions: US, 005682014[P]. 1997-10-28.
- [27] Burns S P, Khandhadia P S. Gas generant composition: US, 0118218 [P]. 2006-06-08.
- [28] Auto-motive Systems Laboratory, inc. Gas generant: WO, 041384[P]. 2007-04-12.
- [29] Halpin J W, Burns S P. Gas generant: US, 0271825[P]. 2008-11-06.
- [30] Yusuke W, Mitsuru A. A study on ammonium nitrate-metal nitrate double salts as oxidizers for gas generating agent [J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2010, 71(1-2): 39-43.
- [31] Shingo D, Takumi S, Norikazu I, et al. Burning characteristics and sensitivity characteristics of some guanidinium 1,5'-bis-1H-tetrazolate/metal oxide mixtures as candidate gas generating agent [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2011, 36(1): 51-56.
- [32] 吴建州, 富山升吾, 藤崎阳次. 气体发生剂组合物: 中国, 101990526 [P]. 2011-03-23.
Wu Jianzhou, Tomiyama S, Yoji F. Gas generator composition: CN, 101990526[P]. 2011-03-23.
- [33] Miller C G, Williams G K. Gas generant compositions: WO, 050442[P]. 2006-05-11.
- [34] 薛金强, 尚丙坤, 王伟. 四嗪类高氮分子及离子含能化合物的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 91-98.
Xue Jinqiang, Shang Bingkun, Wang Wei. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 91-98.
- [35] 徐峰, 杨珍珍, 胡惟孝, 等. 3-芳基-6-甲基-1,6-二氢-1,2,4,5-四嗪及其衍生物的合成和晶体结构[J]. 有机化学, 2010, 30(2): 260-265.
Xu Feng, Yang Zhenzhen, Hu weixiao, et al. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(2): 260-265.
- [36] Xu F, Yang Z Z, Jiang J R, et al. Synthesis, crystal structure analysis and DFT calculation of 1-benzoyl-3,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2010, 29 (10): 1672-1675.
- [37] 黄清华. 四嗪及其衍生物的合成[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
Huang Qinghua. Synthesis of tetrazine and their derivatives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.
- [38] Miller C G. Synthesis of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,4,5-triazine: US, 20100326575[P]. 2010-12-30.
- [39] Saikia A, Sivabalan R, Polke B G, et al. Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz): Novel high-nitrogen content insensitive high energy material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170: 306-313.
- [40] 大和洋. 气体发生剂组合物: 中国, 1177584[P]. 1998-04-01.
Da Heyang. Gas generating agent composition: CN, 1177584 [P]. 1998-04-01.
- [41] Helmy A M, Tong W. Reduced smoke gas generant with improved mechanical stability: US, 6431597[P]. 2002-08-13.
- [42] 徐峰, 杨珍珍, 柯中炉, 等. 1-烷基-1,6-二氢-1,2,4,5-四嗪类化合物及其合成方法: 中国, 102002008A[P]. 2011-04-06.
Xu Feng, Yang Zhenzhen, Ke Zhonglu, et al. 1-alkyl-1,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazine compound and synthesis method thereof: CN, 102002008[P]. 2011-04-06.
- [43] 冯金玲, 张建国, 王昆, 等. 3,6-二胂基-1,2,4,5-四嗪的晶体结构及理

- 论研究[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(7): 1519-1525.
Feng Jinling, Zhang Jianguo, Wangkun, *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(7): 1519-1525.
- [44] 梁彦会, 张建国, 谢少华, 等. 双胍基均四嗪硝基高氮盐的合成、热分解和感度[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 28-31.
Liang Yanhui, Zhang Jianguo, Xie Shaohua, *et al.* *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(3): 28-31.
- [45] 闫启东, 徐俊, 徐峰, 等. 1-[6-(3,5-二甲基-1H-吡啶-1-基)-1,2,4,5-四嗪-3-基]胍及其衍生物的合成与表征[J]. 合成化学, 2011, 19(6): 709-713.
Yan Qidong, Xu Jun, Xu Feng, *et al.* *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2011, 19(6): 709-713.
- [46] 胡银. 均四嗪类高氮化合物分子间相互作用的理论研究[D]. 西安: 西北大学, 2010.
Hu Yin. Theoretical studies on intermolecular interaction of s-tetrazine high-nitrogen materials[D]. Xi'an: Northwest University, 2010.
- [47] 胡银, 马海霞, 张教强, 等. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪二聚体分子间相互作用的理论研究[J]. 化学通报, 2010, 3: 263-268.
Hu Yin, Ma Haixia, Zhang Jiaoqiang, *et al.* *Chemistry Online*, 2010, 3: 263-268.
- [48] 林秋汉, 李玉川, 祁才, 等. 6,6'-二氨基氧化偶氮-1,2,4,5-四嗪-1,1',5,5'-四氧化物(DAATO)的密度泛函理论[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 21-24.
Lin Qiuhuan, Li Yuchuan, Qi Cai, *et al.* *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 21-24.
- [49] 张婧婧, 高洪伟, 卫涛, 等. 高能量密度材料 3,3'-偶氮-1,2,4,5-四嗪衍生物的分子设计[J]. 物理化学学报, 2010, 26(12): 3337-3344.
Zhang Jingjing, Gao Hongwei, Wei Tao, *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(12): 3337-3344.
- [50] 牛晓庆, 张建国, 王昆, 等. 二氢四嗪的异构化反应和动力学[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 34-38.
Niu Xiaoqing, Zhang Jianguo, Wang Kun, *et al.* *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 34-38.
- [51] 刘芳玲, 梁晓琴. 叠氮基-1,4-四嗪环化机理的理论研究[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2010, 33(1): 83-88.
Liu Fangling, Liang Xiaoqin. *Journal of Sichuan Normal University: Natural Science Edition*, 2010, 33(1): 83-88.
- [52] 李军锋. 四嗪类含能化合物的合成、量子化学计算、热行为及非等温热分解动力学研究[D]. 西安: 西北大学, 2011.
Li Junfeng. Synthesis, Computational quantum chemistry, thermal behavior and thermal decomposition kinetics of tetrazine compounds[D]. Xi'an: Northwest University, 2011.
- [53] 梁晓琴, 蒲雪梅, 田安民. 1,2,4,5-四嗪含氮取代基衍生物结构和性质的理论研究[J]. 有机化学, 2011, 31(3): 328-335.
Liang Xiaoqin, Pu Xuemei, Tian Anmin. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(3): 328-335.
- [54] 李玉平. 安全气囊用新型气体发生剂的研制 [D]. 太原: 中北大学, 2010.
Li Yiping. The study of a new gas generating composition for automobile safety airbag[D]. Taiyuan: North University of China, 2010.
- [55] 刘玉存, 刘登程, 袁俊明, 等. 一种基于 ANPZO 的安全气囊气体发生剂: 中国, 102010277[P]. 2011-04-13.
Liu Yucun, Liu Dengcheng, Yuan Junming, *et al.* ANPZO-based safe airbag gas generating agent: CN, 102010277[P]. 2011-04-13.
- [56] Barnes M W, Mendenhall Ivan V, Taylor R D. Alkail metal perchlorate-containing gas generants: US, 0016529A1 [P]. 2006-01-26.
- [57] Mendenhall I V, Smith R G. Micro-gas generation: US, 0217894 [P]. 2008-09-11.
- [58] Mendenhall I V, Lund G K. Gas generating compositions having glass fibers: US, 0116384 [P]. 2010-05-13.
- [59] Tkhholdings, inc. Gas generant compositions: WO, 054530 [P]. 2008-05-08.
- [60] Khandhadia P S, Burns S P. Thermally stable nonazide automotive airbag propellants: US, 6306232 [P]. 2001-10-23.
- [61] Mendenhall I V, Taylor R D. Gas generant materials: US, 0054257 [P]. 2006-03-16.
- [62] Taylor R D, Mendenhall I V. Burn rate enhancement of basic copper nitrate-containing gas generant compositions: WO, 047085 [P]. 2006-05-04.
- [63] Mendenhall I V, Taylor R D. Extrudable gas generant: US, 0289096 [P]. 2006-12-28.
- [64] Mendenhall I V, Taylor R D. Gas generation with copper complexed imidazole and derivatives: US, 0240797 [P]. 2007-10-18.
- [65] Mendenhall I V, Taylor R D. Extrudable gas generant: US, 0008001 [P]. 2009-01-08.
- [66] 加里·K·伦德, 罗杰·布雷德福德. 高性能气体发生组合物: 中国, 101952227[P]. 2011-01-19.
Lund G K, Roger B. High performance gas generating compositions: CN, 101952227[P]. 2011-01-19.
- [67] 伊万·V·门登霍尔, 加里·K·伦德. 含有玻璃纤维的气体发生组合物: 中国, 102216242[P]. 2011-10-12.
Mendenhall I V, Lund G K. Gas generating compositions having glass fibers: CN, 102216242[P]. 2011-10-12.
- [68] Johann Vetter. 创新材料技术让气体发生器更轻巧 [J]. 汽车与配件, 2011(31): 34-36.
Vetter J. *Automobile & Parts Technology*, 2011(31): 34-36.
- [69] 王琼, 蔚建红, 李吉祯, 等. 偶氮四唑三氨基胍盐与推进剂组份的相容性[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 689-693.
Wang Qiong, Wei Hongjian, Li Jizhen, *et al.* *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010, 18(6): 689-693.
- [70] 胡荣祖, 高红旭, 赵凤起, 等. 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑-水合物和 2,2'-二甲基-5,5'-偶氮四唑的热安全性 [J]. 含能材料, 2011, 19(2): 126-131.
Hu Rongzu, Gao Hongxu, Zhao Fengqi, *et al.* *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2011, 19(2): 126-131.
- [71] 甘志勇, 柴春鹏, 罗运军. 六烷基胍 NTO 含能盐的合成与表征[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(6): 750-753.
Gan Zhiyong, Chai Chunpeng, Luo Yunjun. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(6): 750-753.
- [72] 成一, 陈守文. PAK 气体发生剂的燃气特性研究 [J]. 固体火箭技术, 2011, 24(4): 59-61.
Cheng Yi, Chen Shouwen. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 24(4): 59-61.
- [73] 陈守文, 成一. 非叠氮化物气体发生剂的设计与研究 [J]. 江苏化工, 2002, 30(6): 38-41.
Chen Shouwen, Cheng yi. *Jiangsu Chemical Industry*, 2002, 30 (6): 38-41.
- [74] Williams G K, Burns S P, Halpin J W, *et al.* Nonazide gas generant compositions: US, 6887326 [P]. 2005-05-03.
- [75] Kodama R, Horiishi N. Gas generant composition for gas actuator for activating safety device and gas generator for gas actuator using the same: US, 0260730 [P]. 2009-10-22.

(责任编辑 岳臣)