

文章编号: 1006-9941(2004)06-0376-05

烟火型气体发生剂研究进展

王宏社, 杜志明

(北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 对国内外烟火型气体发生剂的研究及应用现状进行了综述。简要介绍了叠氮化钠类气体发生剂, 重点评述了唑类、胍类、偶氮类、碳酰肼和氨基脲配合物等非叠氮化物类气体发生剂的研究现状, 指出了各种类型气体发生剂的特点、存在的主要问题及可能的应用方向。

关键词: 烟火技术; 气体发生剂; 综述; 非叠氮化物

中图分类号: TJ55; TQ567

文献标识码: A

1 引言

烟火型气体发生剂是汽车安全气囊系统的关键技术之一。目前广泛使用的气体发生剂为叠氮化钠/氧化剂体系, 具有燃烧温度低、气体产物为无毒的氮气等优点, 但叠氮化钠毒性较大, 因此, 国内外有关科研人员都在研究和开发无毒的非叠氮化钠气体发生剂来代替叠氮化钠类气体发生剂。

气体发生剂在其它领域也有广泛的应用, 例如, 气体发生剂起动车包用于推动飞机涡轮、鱼雷的导向叶片和陀螺转子旋转; 飞机驾驶员座椅弹射及各种救生筏和民航应急安全滑梯的快速充气; 特殊场合的快速灭火, 铁路运输的紧急制动系统, 石油、天然气输送管道紧急关断系统等。近年来, 气体发生剂在航天器变轨、无人着陆、巡飞弹翼展等方面不断获得新的应用, 在许多场合都发挥着不可替代的作用。最近, 美国又成功地将气体发生剂用于“勇气号”和“机遇号”火星探测器的安全着陆系统中, 并获得了极大的成功, 引起了世人的高度关注。相对而言, 烟火型气体发生剂在我国的研究和应用尚处于起步阶段, 开发环保、廉价、实用和多品种的气体发生剂具有重要意义。

本文综述了近十几年来唑类、胍类、偶氮类、碳酰肼和氨基脲配合物等非叠氮化物类气体发生剂的研究

进展, 目的是推动我国在该领域的研究不断深入。

2 气体发生剂的国内外研究状况

2.1 叠氮化钠类气体发生剂

叠氮化物主要有 NaN_3 、 LiN_3 、 KN_3 、 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 和 NH_4N_3 等, 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 作为还原剂, 这是因为与其它叠氮化物相比, NaN_3 热稳定性好, 在 410°C 左右仍不分解, 且感度比其它叠氮化物都低。目前, 叠氮化钠/氧化剂体系的气体发生剂已被广泛用于汽车安全气囊^[1,2], 其氧化剂主要是 Fe_2O_3 、 NiO 、 MnO_2 等金属氧化物。也有配方采用 CuO 作为氧化剂, 鉴于其存储过程中可能产生极敏感的 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 和 CuN_3 , 所以不建议采用。若使用 KNO_3 、 NaNO_3 等硝酸盐或 KClO_4 作为氧化剂, 则应注意硝酸盐吸湿性强, KClO_4 感度较高。另外, 含氧酸盐的配方燃烧温度也较高。

总体而言, 叠氮化钠类气体发生剂具有点火容易、燃速快、燃烧温度低、产气量较大、燃烧后产生较纯净的 N_2 等优点, 现在仍有许多应用。其主要缺点在于 NaN_3 是一种剧毒物质, 毒性是砷的近 30 倍。0.05 g NaN_3 进入人的肠胃, 即能引起剧烈心跳, 随之昏迷。超过 0.05 g 剂量时, 则会引起死亡。因此, 生产过程需要有严格的防毒措施。此外, 这类气体发生剂燃烧时会产生 Na_2O 、 Na 等活性物质, 与水接触可以直接反应, 在配方设计时应充分考虑。 NaN_3 价格较高, 也使这类药剂的应用受到一定程度的限制。鉴于叠氮化钠类气体发生剂存在上述问题, 近十几年来, 无毒的非叠氮化物型气体发生剂成为竞相开发研究的重点。

收稿日期: 2004-03-15; 修回日期: 2004-06-02

作者简介: 王宏社(1969-), 男, 在读博士, 从事化学物理效应及应用研究。

通讯联系人: 杜志明(1962-), 男, 博导, 从事化学物理效应、烟火技术及应用方面的教学和科研工作。

e-mail: Duzhiming430@sohu.com

2.2 非叠氮化物类气体发生剂

目前,非叠氮化物气体发生剂主要集中在以唑类、胍类、偶氮类、碳酰肼和氨基脲配合物等富氮化合物为产气剂的研究上。

2.2.1 唑类气体发生剂

唑类气体发生剂主要以三唑酮类、四唑类及它们的盐为产气还原剂。其主要优点是唑类含氮量较高,产气量大。文献报道的该类气体发生剂配方很多,部分配方及性能见表1。

表1 唑类气体发生剂配方及性能

Table 1 Formulations and properties of azotic heterocyclic compounds gas generating compositions

No.	bases and mass percent	burning temperature /K	burning speed /mm · s ⁻¹ (6.9 MPa)	primary gas production /vol. %
1 ^[3]	TO/NH ₄ ClO ₄ /NaNO ₃ /V ₂ O ₅ = 30.1/40.4/29.0/0.5	2499	9.4	N ₂ 30.5; CO ₂ 24.6 H ₂ O 42.5; O ₂ 2.4
2 ^[4]	5AT/ NaNO ₃ / Sr(NO ₃) ₂ /SiO ₂ = 33.0/10.0/49.0/8.0	1853	17.8	N ₂ 49.3; CO ₂ 20.2 H ₂ O 28.7
3 ^[5]	Zn(ATr)(NO ₂)/KNO ₃ = 51.6/48.4	1654	16.6	N ₂ 51.0; CO ₂ 25.9 H ₂ O 14.5; O ₂ 8.6
4 ^[6]	BTA/CuO = 22.8/77.2	1517	27.4	主要为 N ₂ ; 还有少量 H ₂ 和 CO ₂

从表1可以看出,以1,2,4-三唑-5-酮(TO)为产气剂的配方燃温高,且其燃速很慢,另外,所用氧化剂NH₄ClO₄易产生对人体有害的氯化氢气体,该配方只能在某些特定场合使用。在5-氨基四唑(5AT)配方中,加入了SiO₂将产物中钠氧化物和锶氧化物转化为易于除去的硅酸盐残渣,但氧化剂NaNO₃和Sr(NO₃)₂的吸湿性较强,应做包覆等处理,以满足气体发生剂的长期贮存要求。在3-氨基-1,2,4-三唑(ATr)的配合物配方中,KNO₃有吸湿性,且燃烧热太高,另外,该配合物不易合成,在我国还不能工业化生产。双(1(2)H-5-四唑)-胺(BTA)配方的各项性能均较好,BTA易于合成,但同时具有热稳定性较差、价格昂贵等缺点。

唑类气体发生剂在我国尚未获得开发应用,但在美

国等国家已经成为一类重要的烟火型气体发生剂。开发的重点在原材料的合成及较低成本的批量化生产。

2.2.2 胍类气体发生剂

人们对胍类气体发生剂的研究很活跃,这类气体发生剂主要包括硝基胍(NQ)、硝酸胍(GN)、硝酸三氨基胍(TAGN)等,其特点是原料易得,但燃速较慢,燃温高。表2列举了几种该类气体发生剂的配方及性能。在TAGN配方中,CuCO₃不仅可以极大地提高气体发生剂的燃速,而且可以降低燃温和减少有害气体CO的含量。如果用CuO代替CuCO₃,则气体发生剂的燃温就会升高。不过,我国目前市售的主要是碱式碳酸铜而非CuCO₃。氧化剂一般应选择有效含氧量高、生成热小、吸湿性小等特点的氧化剂。

表2 胍类气体发生剂配方及性能

Table 2 Formulations and properties of guanidine derivatives gas generating compositions

No.	bases and mass percent	burning temperature /K	burning speed /mm · s ⁻¹ (6.9 MPa)	<i>n</i>	primary gas production /vol. %
1 ^[7]	NQ/KN-PSAN = 41.0/59.0	2682	8.6	0.47	H ₂ O 53.0; N ₂ 37.0 CO ₂ 9.0; O ₂ 0.3
2 ^[8]	GN/NQ/NH ₄ NO ₃ /KNO ₃ = 35.7/10.0/46.1/8.2	2478	7.2	0.66	H ₂ O 54.0; N ₂ 37.5 CO ₂ 8.4
3 ^[9]	TAGN/NH ₄ NO ₃ /CuCO ₃ = 34.9/59.2/5.9	2429	38.9 (9 MPa)	-	主要为 H ₂ O, N ₂ , CO ₂
4 ^[10]	GN/NH ₄ ClO ₄ /NaNO ₃ /SiO ₂ = 58.5/23.5/17.8/0.2	2339	-	0.21	N ₂ 36.9; H ₂ O 36.7 CO ₂ 24.5

表2中配方中所用氧化剂 NH_4ClO_4 和 KNO_3 的缺点在前文已叙及, NH_4NO_3 虽然机械感度低, 且价格低廉, 但它有较高的吸湿性, 化学安定性差, 燃速较低。选用这类配方时, 应根据使用场合, 注意处理好上述问题。总的来说, 胍的衍生物具有化学稳定性好、原料易得等优点, 比如 TAGN 不吸湿、热安定性好, 另外它还有冷却剂的作用; 其主要缺点是燃温高, 适用于燃气推动作功、缓冲着陆等场合。若充入气囊, 冷却的难度偏大。值得注意的是这类气体发生剂气体产物中含有较多的水蒸气, 有时还有有害气体 CO 等。

2.2.3 偶氮类气体发生剂

凡是分子中含有 $-\text{N}=\text{N}-$ 基团的化合物, 都可

以称为偶氮化合物。这类气体发生剂中主要包括偶氮四唑二胍(GZT)、二硝酸偶氮二甲脒(AZODN)及偶氮四唑二氨基胍(AGAT)等产气剂。这类化合物常兼有唑类、胍类和偶氮类的结构, 其含氮量高, 产气量大。表3列举了该类气体发生剂的部分配方及性能。由表3可知, 偶氮类气体发生剂燃速较慢、燃烧温度也在2000 K以上。但其产气量很大, 可以达到 $4 \text{ mol}/100 \text{ g}$, 在高温下体积更大, 作功能力强, 可以用于航天等要求气体量大, 允许温度较高的场合。此外, 文献[13]报道了以 GZT 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为组分气体发生剂配方, 其产气量为 $500 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 如果加入催化剂 $\text{V}_6\text{Mo}_{15}\text{O}_{60}$, 可以极大地减少有害气体的含量。

表3 偶氮类气体发生剂配方及性能

Table 3 Formulations and properties of azoic compounds gas generating compositions

No.	bases and mass percent	burning temperature	burning speed/mm · s ⁻¹	primary gas production
		/K	(6.9 MPa)	/vol. %
1 ^[11]	AGAT/Ba(NO ₃) ₂ = 60.0/40.0	-	-	44.0 L/100 g
2 ^[8]	GZT/PSAN = 21.8/78.2	2254	13.9	4.06 mol/100 g
3 ^[12]	AZODN//NH ₄ ClO ₄ /NaNO ₃ = 79.1/12.1/8.8	2779	16.0	3.7 mol/100 g

2.2.4 碳酰肼和氨基脒配合物气体发生剂

文献[14]报道了以碳酰肼(CDH)配合物与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、 KClO_4 和 KBrO_3 的等氧化剂为配方的气体发生剂, 其气体产物中99%为 N_2 和 CO_2 , CO 和 NO_x 只有极少量。文献[15]报道了以 CDH 或氨基脒(SB)配合物与两种氧化剂为组分的气体发生剂配方, 其主要气体产物也为 N_2 和 CO_2 , 很有趣的是, 在 $\text{Zn}(\text{SB})_3(\text{NO}_3)_2/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO}$ 配方中无 CO 产生。有关该类气体发生剂的配方及性能见表4。在这些配

方中, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 吸湿性较强, KBrO_3 稳定性差, KClO_4 的生成热太高。

2.2.5 NFA 气体发生剂

我国南京理工大学成一等^[16]研究了 NFA 气体发生剂, 该发生剂主要由 NFA、 Fe_2O_3 和 KNO_3 组成, 燃烧时所产生的气体主要是 N_2 、 CO_2 和 H_2O 。该配方燃速快, 温度较低, 可以用于汽车气囊。有关该种气体发生剂的主要性能指标见表5。

表4 碳酰肼和氨基脒配合物气体发生剂配方及性能^[14,15]

Table 4 Formulations and properties of complexes of the carbonylhydrazide and semicarbazide gas generating compositions

No.	bases and mass percent	burning temperature	burning speed	combustion heat	n
		/K	/mm · s ⁻¹ (6.9 MPa)	/J · g ⁻¹	
1	$\text{Zn}(\text{CDH})_3(\text{NO}_3)_2/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO} = 58.0/32.0/10.0$	1673	8.6	2842	0.54
2	$\text{Zn}(\text{SB})_3(\text{NO}_3)_2/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO} = 61.0/29.0/10.0$	1473	4	2799	0.55
3	$\text{Zn}(\text{CDH})_3(\text{NO}_3)_2/\text{KBrO}_3/\text{CuO} = 66.0/24.0/10.0$	1856	95	3344	-
4	$\text{Sr}(\text{CDH})(\text{NO}_3)_2/\text{KBrO}_3 = 70.1/29.9$	-	25	3520	0.18
5	$\text{Sr}(\text{CDH})(\text{NO}_3)_2/\text{KClO}_4 = 79.0/21.0$	-	15	4250	0.22
6	$\text{Sr}(\text{CDH})(\text{NO}_3)_2/\text{KNO}_3 = 76.4/23.6$	-	8	3300	0.65
7	$\text{Sr}(\text{CDH})(\text{NO}_3)_2/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 75.5/24.5$	-	6	3518	0.71

表5 NFA 气体发生剂的性能^[16]

Table 5 Properties of NFA gas generating composition

gas component	burning temperature /K	burning speed /mm · s ⁻¹	combustion heat /kJ · kg ⁻¹	dust production /%	poisonous gas /%
N ₂ 、CO ₂ 、H ₂ O	1200 ~ 1400	350 ~ 600	1256	8 ~ 15	< 500 × 10 ⁻⁶

表6 三胍基三嗪气体发生剂的配方及性能^[17]

Table 6 Formulations and properties of trihydrazinotriazine gas generating composition

No.	bases and mass percent	burning temperature /K	burning speed /mm · s ⁻¹	friction sensitivity /kgf	drop hammer sensitivity /cm	quantity of gas production /(mol/100 g)
1	THT/CuO = 17.0/83.0	1358	3.2	> 36	> 100	1.19
2	THT/Sr(NO ₃) ₂ = 27.8/72.2	2506	14.0	> 36	> 100	2.29
3	THT/KNO ₃ = 28.7/71.3	2131	18.8	> 36	> 100	2.11

note: The burning speed is measured at the pressure of 70 kgf · m⁻².

2.2.6 三胍基三嗪

该气体发生剂以三胍基三嗪(THT)为产气剂,氧化剂可以是含氧酸盐、金属氧化物或其混合物^[17]。有关该类气体发生剂的配方及性能见表6。这类气体发生剂的产气量不是很高,综合性能也一般。

2.2.7 其它类型气体发生剂

文献[18]报道了PAK系列非叠氮化物气体发生剂,当 $m_{\text{PAK}}: m_{\text{KNO}_3}: m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 44.1: 33.7: 22.2$ 时,燃烧热为 $1\,250\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;文献[19]报道了以己二酸二辛酯、聚氯乙烯、高氯酸钾等为组分的配方。文献[20]报道了5-硝基巴比妥酸钾、硝酸锶和二硫化钼以及5-硝基尿嘧啶和硝酸锶为组分的配方。另外,文献[21]研究了儿种新型富氮化合物用作气体发生剂时的基础性能。上述研究工作具有一定的探索性。

值得注意的是也有使用传统火药(或推进剂)作为气体发生剂主要成分的。火药燃烧产气量大,只是温度太高而难以在气囊中使用,但在一些特定情况下,因其性能稳定,购买方便,也有一定的使用价值。文献[22]对双基火药替代叠氮类化合物作为气体发生剂进行了研究。

3 研究展望

从气体发生剂由叠氮化钠类到非叠氮化物类的研究发展过程可以看出,研制环保、无毒、廉价、实用的气体发生剂是未来的发展趋势。另外,随着使用场合的不同,对气体发生剂的性能要求也不尽相同。气体发生剂将从以往主要追求温度低、燃速快的配方向特色明显、品种多样的方向发展。产气技术与冷却技术、点

火技术、气囊材料技术、控制技术相结合,将使烟火型气体发生剂在太空、空中、地面、水面、水下等不同环境中获得更为广阔的应用。近年来,我们开发了叠氮化钠型和非叠氮化型气体发生剂,并成功用于深水救捞,可以在较短时间内将沉入水下几十米的重物快速捞起。与传统救捞方式相比,具有成本低、速度快、使用灵活方便等许多优点,受到海军有关部门的重视。随着我国空间技术的发展,预计烟火型气体发生剂将在我国航天技术领域发挥重要的作用。

参考文献:

- [1] Ube Y I, Kitakyushu K I, Yamaguchi M M. Gas generating composition for automobile airbag [P]. USP 5178696, 1993.
- [2] 陈守文, 成一. 叠氮化钠气体发生剂的研究[J]. 火工品, 2001, (4): 37-39.
CHEN Shou-wen, CHENG Yi. Study on composition of sodium azide gas generant [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2001, (4): 37-39.
- [3] Poole D R, Wilson M A. Composition and process for inflating a safety crash bag [P]. USP 4-948439, 1990.
- [4] Poole D R. Azide-free generant composition with easily filterable combustion products [P]. USP 5035757, 1991.
- [5] Lund G K, Steven M R, Edwards W, et al. Non-azide gas generant formulation, method and apparatus [P]. USP 5197758, 1993.
- [6] Highsmith T K, Blau R J, Lund G K. Bitetrazoleamine gas generant compositions [P]. USP 5682014, 1997.
- [7] Poole D R, Holland G F, Wolf N A, et al. Thermally sta-

- ble gas generating composition [P]. USP 5545272, 1996.
- [8] Khandhadia P S, Burns S P. Thermally stable nonazide automotive airbag propellants [P]. USP 6306232B1, 2001.
- [9] Leenders A P M. Gas-generating preparation with iron and/or copper carbonate [P]. USP 6228191B1, 2001.
- [10] Mcfadden D P, Knowlton G D. Development and characterization of non-azide automotive airbag generant system [A]. 29th international pyrotechnics seminar [C], Westminster, 2002. 117 - 124.
- [11] Prior J, Siegelin W. Pressurized-gas-producing charges containing an aminoguanidine tetrazole and an oxygen-liberating or gas-evolving additive [P]. USP 3719604, 1973.
- [12] Lundstrom N H. Azodicarbonamide dinitrate—a high nitrogen self-deflagrating fuel for use in pyrotechnic gas generators and propellants [A]. 29th international pyrotechnics seminar [C], Westminster, 2002. 139 - 146.
- [13] Schmid H, Eisenreich N. Investigation of a two-stage airbag module with azide-free gas generators [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 230 - 235.
- [14] Akiyoshi M, Nakamura H, Hara Y. The strontium complex nitrates of carbonylhydrazide as a non-azide gas generator for safer driving—the thermal behavior of the Sr complex with various oxidizing agents [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 224 - 229.
- [15] Akiyoshi M, Nakamura H, Hara Y. The thermal behavior of the zinc complexes as a non-azide gas generant for safer driving—Zn complexes of the carbonylhydrazide and semicarbazide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(1): 41 - 46.
- [16] 成一, 陈守文. NFA 气体发生器的研究与发展 [J]. 汽车技术, 1998, (7): 44.
- [17] 大和洋. 气体发生剂组合物 [P]. CN 1177584A, 1998.
- [18] 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 - 1.
- CHEN Shou-wen, CHENG Yi. Design and study on a kind of non-azide gas generant [J]. *Jiangsu Chemical Industry*, 2002, 30(6): 38 - 41.
- [19] Scheffe R S. Occupant restraint system and composition useful therein [P]. USP 4981534, 1991.
- [20] Wardle R B, Edwards W W. Gas generant compositions containing salts of 5-nitrobarbituric acid, salts of nitroorotic acid, or 5-nitouracil [P]. USP 5015309, 1991.
- [21] 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.
- [24] 孙志刚, 李朝阳. 双基推进剂用于气囊充气的可行性探讨 [J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 62 - 64.
- SUN Zhi-gang, LI Zhao-yang. Study on probability of double base propellant for airbag inflation [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 62 - 64.

Progress in Gas Generating Pyrotechnic Composition

WANG Hong-she, DU Zhi-ming

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, BIT, Beijing 100081, China)

Abstract: The characteristics of sodium azide gas generating compositions were briefly introduced. Research development of non-azide gas generating compositions was reviewed such as azotic heterocyclic compounds, guanidine derivatives, azoic compounds and complexes of the carbonylhydrazide and semicarbazide. On the whole, sodium azide based gas generating compositions have the advantages of operating at low temperature and producing almost exclusively N_2 as the output gas, and the most serious downside to them is the toxicity of the sodium azide itself. Non-azide gas generating pyrotechnic compositions are far less toxic than azide systems, but they have bad performance issues such as high operating temperature, ignition difficulties and performance variability.

Key words: pyrotechnics; gas generating composition; review; non-azide