

非叠氮燃气发生剂配方研制进展

柴玉萍^{1,2} 张同来¹ 姚俊²

(1 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

(2 湖北航天化学技术研究所,襄樊 441003)

文 摘 介绍了国内外非叠氮燃气发生剂的研制进展。对出现的四唑类、胍类、铝热剂类等非叠氮配方的高氮化合物燃料、氧化剂、黏合剂、工艺助剂等特点和发展做了总结和讨论,指出非叠氮高氮化合物有无毒、燃速范围宽、产气量大、燃温低等优点,正在取代叠氮配方燃气发生剂,得到广泛应用。

关键词 燃气发生剂,燃气发生器,非叠氮配方

Development of Non-Azide Gas Generant Formulation

Chai Yuping^{1,2} Zhang Tonglai¹ Yao Jun²

(1 State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(2 Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangfan 441003)

Abstract The development of non-azide gas generant is introduced. The characteristics of non-azide compositions including high nitrogen compounds such as tetrazoles, guanidine, improved themites, oxidants, binders and process assistants are discussed. Because of their advantages such as adjustable burning rate, nontoxicity and high gas yield, non-azide gas generant to replace azide gas generant will put into use widely.

Key words Gas generant, Gas generator, Non-Azide composition

1 前言

燃气发生剂以固体形式贮存化学能和工作物质,利用燃烧或分解产物提供能量(动能和热能)及燃烧产生工作物质。具有能量密度高、反应速度快、产气量大等优点。在军民市场得到了广泛的应用。现代的燃气发生剂除具备传统复合固体推进剂的某些性能以外,还具有以下特殊性能:

(1)燃气温度低,一般为 800~1 900,特种燃气发生剂还可低至 100~200;

(2)一般要求燃气少烟、清洁、腐蚀性小,燃气要经过喷管、管道、活塞等精密部件,要求残渣少、少烟,避免腐蚀和堵塞管道;

(3)燃速范围宽(2~30 mm/s),如用于辅助动力装置,工作时间较长、燃速较低,要求燃气发生剂的燃速为 2~7 mm/s,而用于汽车安全气囊的燃气发生剂燃速高达 30 mm/s。

NaN_3 是燃气发生剂的主要原料,它的分解温度低、气氛洁净、过滤性好、制药工艺简单。采用固体燃气发生剂作为气源时,在需要充气时,燃气发生剂点

火燃烧,产生大量低温气体向气袋充气,这种方式能在短时完成充气过程,可满足无人机、探空火箭回收气囊在碰撞瞬间充气的要求。固体燃气发生剂具有反应速度快、体积小、气量大、储存方便等优点,广泛应用于安全气囊、水面应急充气、水下潜艇抗沉等。

NaN_3 的毒性等级为剧毒,会对接触者身体造成极大的危害,通常表现为头疼、心悸、低血压等不良身体反应。在 NaN_3 生产、使用过程中易于和重金属反应,生成极危险的重金属叠氮化合物,造成生产线燃烧和爆炸事故。大量以叠氮配方的燃气发生剂还存在回收、泄露等环保难题,使其进一步应用受到极大的限制。因而自 20 世纪 90 年代以来,对非叠氮的燃气发生剂配方进行了一系列研究。

随着燃气发生剂应用领域的拓展,对燃气发生剂的性能要求发生较大的变化。如在外层空间探索用于航天器缓冲着陆以及海中潜艇应急排水等,要求极低的燃温或无可燃性气体,需要非叠氮燃气发生剂。本文对目前重要的非叠氮燃气发生剂研制进展和趋势进行概述。

收稿日期:2006-12-05

作者简介:柴玉萍,1965年出生,博士研究生,主要从事复合固体推进剂配方的研究

宇航材料工艺 2007年 第1期

— 11 —

其中出现的符号含义如下:

HTK为四唑钾盐; (NH₃)₂BHT为双四唑铵; NO_x为氮的氧化物;
 5AT为 5-氨基四唑; (AGAD)₂BHT为双四唑二氨基胍; TAGN为三氨基胍硝酸盐;
 NaHAT为 5-氨基四唑钠盐; ZINa为偶氮四唑钠盐; NTO为硝基三唑;
 TCA为 1-氢四唑-5-羧酸钠盐; GZT为偶氮四唑二胍盐; K5AT为 5-氨基四唑钾盐;
 K₂BHT为双四唑钾盐; AP为高氯酸铵; EDTA为乙二胺四乙酸;
 (MA)₂BHT为双四唑二甲基胺; BHT为双四唑;

2 非叠氮燃气发生剂研制进展

2.1 唑类燃气发生剂配方

四唑类化合物由于其较高的氮含量,成气量大且毒性小,成为非常热门的研究对象。文献[1]对四唑-氧化剂系列进行了筛选。不同的四唑化合物和氧化剂硝酸钾在零氧平衡的条件下,在压力容器点火后性能见表 1。

表 1 四唑-氧化剂燃气发生剂性能

Tab 1 Properties of rise in deflagration of tetrazole-oxidant compositions

四唑化合物-氧化剂 / % (质量分数)	P_{max} /MPa	$(dP/dt)_{max}$ /MPa·s ⁻¹
AS-82 ¹⁾	5.14	68.3
IHTK(47.1) - KNO ₃ (52.9)	4.43	122.3
5AT(37.5) - KNO ₃ (62.5)	5.48	71.2
NaHAT(43.1) - KNO ₃ (56.9)	5.50	87.0
TCA(56.6) - KNO ₃ (53.4)	3.06	22.1
K ₂ BHT(51.5) - KNO ₃ (48.5)	5.70	152.9
(MA) ₂ BHT(26.1) KNO ₃ (73.9)	4.19	13.9
(NH ₃) ₂ BHT(34.7) - KNO ₃ (65.3)	6.72	57.0
(AGAD) ₂ BHT(32.1) - KNO ₃ (67.9)	5.11	27.5
ZINa(51.0) - KNO ₃ (49.0)	5.51	62.2
GZT(34.0) - KNO ₃ (66.0)	5.15	71.5

注: 1)为叠氮化钠配方。

一些四唑燃气发生剂配方的性能优越于叠氮化钠配方。5AT、四唑、三唑为燃料, AP和硝酸碱金属盐的混合物为氧化剂^[2],可防止生成氯化氢。金属氧化物为燃速催化剂,在常压下不能维持燃烧,在 1.03~13.72MPa时燃烧非常迅速,见表 2。

由于 AP的使用,产物含水量增大、燃温过高,生成的残渣为粉状,过滤困难、气体中有粉尘,这将导致氮的氧化物浓度过高。使用 Sr(NO₃)₂为氧化剂和高温成渣剂,可降低有害气体含量。

5AT^[3]及胍基同系物由于来源容易、价格便宜,因而研究的较多,但 5AT的缺点是容易吸潮,燃烧速度受空气湿度影响变化较大。利用 5AT的过渡金属如铜盐和锌盐,可获得吸湿性小、燃速稳定的燃气发

生剂。加入草酸羟胺可降低机械感度。双四唑胺的无水金属盐和金属氧化物以及氢氧化物为氧化剂的燃气发生剂也能获得同样的效果,5AT和其盐的燃速偏低,可应用到燃速要求慢的燃气发生剂中,见表 3。

表 2 5AT和 AP、NaNO₃燃气发生剂配方及性质

Tab 2 5AT fomulation and properties with AP and NaNO₃

5AT	配方 / % (质量分数)					线性燃速	理论燃温
	AP	NaNO ₃	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	/mm·s ⁻¹	/K	
34	38.30	27.70	-	-	13.46	2113.6	
34	38.05	27.45	0.5	-	19.60	-	
34	38.05	27.45	-	0.5	14.20	-	

表 3 5AT和 Sr(NO₃)₂燃气发生剂配方及性质

Tab 3 5AT fomulation and properties with Sr(NO₃)₂

5AT	配方 / % (质量分数)					r /mm·s ⁻¹		成渣性
	NaNO ₃	Sr(NO ₃) ₂	Al ₂ O ₃	MoS ₂	6.1MPa	13.0MPa		
33.27	1.00	56.73	7.00	2.00	11.8	15.4	好	
32.54	1.00	55.46	9.00	2.00	9.3	14.1	较好	
31.81	1.00	54.19	11.00	2.00	8.8	12.4	最好	
32.27	1.00	56.73	7.00	2.00	17.3	19.0	好	
32.54	1.00	55.46	9.00	2.00	15.8	20.3	较好	
31.81	1.00	54.16	9.00	2.00	14.0	17.7	最好	

BHT机械感度过高,合成困难,燃气发生剂制造和应用较为危险,实际应用的多为双四唑盐。K₂BHT可获得较高的燃速,吸潮性小并且制取方便,因而可应用到驾驶员气囊燃气发生剂中。无氢的双四唑盐燃气发生剂的氧化剂为单质 S、MoS₂、CrCl₃、FeF₃,燃烧产物中无 NO_x生成,而且 CO的含量很低。

双四唑盐为燃料,高氯酸钾和二氧化锰为氧化剂的配方能确保高燃速,产生洁净的气体,燃料含量可达 80%,并且能有足够的燃速。双四唑钾盐与各氧化剂组成的燃气发生剂的主要性能如表 4 所示。

从表 4 可看出,四唑类化合物燃烧产物无毒,燃气发生剂燃速范围宽、力学性能优良,是较优秀的燃气发生剂。

表 4 K₂BHT 燃气发生剂性质Tab 4 K₂BHT formulations and properties

氧化剂	配方组成 /% (质量分数)			r /mm·s ⁻¹	摩擦感度 /MPa	抗压力 /kN	毒气浓度 /10 ⁻⁴ %	
	K ₂ BHT	氧化剂	Ca ₃ (PO ₄) ₂				HCN	NH ₃
KMnO ₄	45.0	45.0	10.0	12.3	>3.53	2.45	12	<5
	37.5	37.5	25.0	10.8	>3.53	2.94	13	<5
	35.0	35.0	30.0	5.7	>3.53	3.43	14	<5
KClO ₄	37.5	37.5	25.0	49.8	>3.53	2.94	11	<5
	35.0	35.0	30.0	32.3	>3.53	3.43	15	<5
	49.5	49.5	1.0	51.1	>3.53	0.20	-	-
	80.0	20.0	0.0	49.4	-	-	15	<5
MnO ₂	37.5	37.5	25.0	38.9	>3.53	2.37	20	<5
	35.0	35.0	30.0	22.0	>3.53	2.91	18	<5

偶氮双四唑、双四唑、双四唑铵^[4]和 5-氨基四唑硝酸盐^[5]、5-硝氨基四唑盐^[6]配方中的 CO 含量低、产气量大、温度低。5-硝氨基四唑由 5AT 在浓硝酸中制成硝酸盐,再加入浓硫酸硝化而成,制取繁琐,并由于分子中有含能基团硝基,机械感度非常高。双四唑乙二胺及盐为燃料,碱式硝酸铜为氧化剂提供了高燃速配方^[7]。

2.2 胍类燃气发生剂配方

胍类化合物由于生成焓低、富含氧、来源广泛、不吸湿、燃温低,具有较高的成气量,产气洁净,广泛应用于安全气囊燃气发生剂。

以胍、氨基胍的碳酸盐、碳酸氢盐或硝酸盐为燃料^[8],以及三聚氰酸、三聚氰胺等为副燃料,硝酸盐为氧化剂,副氧化剂为金属氧化物如氧化铜、氧化亚铜、二氧化锰、三氧化二铁、氧化钴等,成渣剂为二氧化硅、硅酸盐、铝硅酸盐等,燃气发生剂燃速和成渣性提高。用醋酸丁酸纤维素^[9]改善氧化剂碱金属高氯酸盐燃烧性能,获得了低残渣、无火焰、无味的气体,加入了醋酸丁酸素和 N-丁基-2-硝乙基硝酸混合物做为黏合剂,碱式硝酸铜、高氯酸铵作为氧化剂^[10],获得了可挤出式燃气发生剂,发生剂燃烧迅速,生成气体量大,气体中的 CO 和 NO 成分很低,见表 5。

表 5 燃气发生剂配方及性质

Tab 5 Gas generant composition and properties

TACN	硝基胍	KNO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	纤维素醚	富氧量	成渣性	燃速
39.1	-	30.9	30.0	-	-	2.13	非常好	好
39.1	-	30.9	20.0	10.0	-	1.13	非常好	非常好
39.1	-	30.9	14.0	14.0	2.0	-1.84	非常好	非常好
29.1	10.0	30.9	14.0	14.0	2.0	-1.57	非常好	非常好
47.3	-	40.7	12.0	12.0	-	0.25	非常好	好
53.0	-	47.0	-	-	-	0.84	不足	不足

胍衍生化合物^[11~13]、相稳定硝酸铵、高氯酸铵为氧化剂和具有作为压力指数调节剂或起爆抑制剂的活性硅化合物的配方。燃气发生剂产气量大、安全性提高,抑制烟雾同时减少有毒气体。如三氨基胍硝酸盐,相稳定硝铵 (PSAN) 燃气发生剂配方燃烧残渣低于 6%,燃速为 15.00~21.08 mm/s。

硝酸胍基胍^[14~15]燃气发生剂配方密度大、安全性高、燃速高、产气量大、燃气 NO_x 低。高氯酸盐做为三氨基胍硝酸盐的氧化剂,加入硝化棉和硝酸酯以及工艺助剂可获得制造、使用安全及点火性能好、CO 少的燃气发生剂。用不含氢的硝酸盐可以提供相对安全、燃烧稳定的燃气发生剂。

杂环化合物^[16]如 K5AT 和氧化剂碱式硝酸铜、宇航材料工艺 2007 年 第 1 期

金属氧化物 C₂O₃、MnO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、CuO、Cu₂O 和高氯酸盐配合使用可提高硝酸胍、三氨基胍硝酸盐燃气发生剂燃速。金属硝酸氨络合物^[17~19]如 Cu(NH₃)(NO₃)₂ 为氧化剂,不含硝酸根的铵盐为添加剂可抑制 NO_x 生成,提高硝酸铵、碱式硝酸铜燃气发生剂的燃速,加入 SiO₂ 可以增加燃速和成渣性。

2.3 非四唑类燃气发生剂配方

硝基巴比土酸、硝基乳清酸、硝基胍嘧啶及盐的混合物为燃料^[20],具有适宜的燃速。燃料含量一般为 40%~60%,氧化剂为硝酸锶、硝酸钡,含量为 40%~60%,及 0~0.2% 的 MoS₂ 黏合剂,燃速为 20.04~3.68 mm/s,加入五氨基四唑可增大上述配方产气率。

不含氢的二氰胺盐和 10% ~ 60% 的非叠氮燃料的燃气发生剂,可减少水蒸气的生成,另加入 0 ~ 10% 的过渡金属的碳酸或草酸盐降低燃温,减少有毒气体的含量。选用一部分含能低的化合物^[21],如硝酸胍、草酰胺、草酸铵、碳酸氢氨基胍、联三脲、硝化甘油、偶氮碳酰胺,另一部分为增速剂 5-氨基四唑钾盐(K5AT),以期获得高燃速、低燃温、无有害气体产生的配方,发生剂燃速在 5.08 ~ 11.08 mm/s 之间。

以无烟粉末硝化棉制成的燃气发生剂,绝大部分由硝化纤维组成。产气量大,不用额外的点火药,但是硝化棉不能在高温下长期稳定存在,且燃气中有大量一氧化碳和氧化氮。

葡萄糖、醋酸纤维、草酸纤维等有机物的燃料,还有碳、铁、镍的氧化物,二茂铁或甲酸、草酸的金属盐为氧化剂不会有 NO_x 的生成。

偶氮二酰胺、酰肼和草酰肼发泡剂, RDX、HMX、偶氮碳酸铵二硝酸盐和 C-20 也常用作气体发生剂的产气药^[22]。吴建州^[23]等提出了聚丙烯酸类聚合物、聚缩醛、脲醛树脂、密胺树脂、酮树脂和纤维素基聚合物为燃料,硝酸铵为氧化剂,金属硝酸盐或亚硝酸盐和高氯酸盐为催化剂的燃气发生剂。

2.4 铝热剂类燃气发生剂配方

为了消除因有机化合物配方固有的性质所带来的 CO 和 NO_x 有毒气体的问题,美国 THDKOL 公司提出了以传统铝热剂配方为基础而改进的气体发生剂配方^[24]。

铝热剂的燃料为金属单质,如 Fe、B、Mn、Mg、Al、W、Zn、Ni 等,或合金如: Al₃Mg₅、Al₃Si₅、MgZn 等,氢化物如 BH₃、TiH₂、KBH₄、ZrH₂ 等。氧化剂为金属氧化物、金属氢氧化物、碱式碳酸盐、碱式硝酸盐、硝酸氧化物、金属水合氧化物,还有一些添加剂如调速剂、冷却剂等。反应中金属被氧化放出大量的热,同时反应产生水、二氧化碳和氮气,高压高温蒸气充气囊。

此类气体发生剂燃温高,直接应用较为困难,且使用含大量水蒸气的气体时,气囊潮湿传热量非常大,这样不仅容易烫伤乘客,而且导致气囊过早塌陷,对气囊材料要求较高。

3 非叠氮燃气发生剂助剂

3.1 氧化剂

常用的氧化剂有高氯酸盐、硝酸盐、金属氧化物等。高氯酸盐中高氯酸铵、高氯酸钾和高氯酸钠均是优良的强氧化剂,此配方燃气发生剂可获得较高的燃速,应用较广泛,但高氯酸盐氧化性较强,在与有机物混合后,机械感度过高,必须采取其他措施降低发生剂的感度。高氯酸钾和高锰酸钾为强氧化剂,与有机物相混有爆炸的危险。

硝酸盐中硝酸钾、硝酸钠、硝酸铯、碱式硝酸铜也是较优良的氧化剂,同时能作为高温成渣剂,说明这类氧化剂的发生剂可解决因四唑化合物燃温高带来的过滤困难、有毒气体(CO、NO_x)过高、灰尘过多的问题。因而新型燃气发生剂使用硝酸铯较为广泛。

使用 CuO 为氧化剂^[27],加入溶于水的硝酸胍提高燃气发生剂的制粒性。金属氧化物如 MnO₂、CuO 单独作为氧化剂燃速慢,一般与其他氧化剂混合使用作为催化剂,提高燃速。重铬酸盐做为催化剂提高硝酸铵/5AT 的燃速。在硝酸铵中加入金属硝酸氨络合物为混合氧化剂,ZrO₂、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、膨润土为催化剂。

氧化剂的使用量一般是在氧平衡计算中保证过量的氧(0.2% ~ 2.0%),这样既抑制 CO 的生成,又减少 NO_x 的生成。

3.2 成渣及降温剂

高温成渣剂是指熔点或分解产物的熔点比火焰温度高的组分。低温成渣剂是指熔点或分解产物的熔点比火焰温度低的组分。低温成渣剂如玻璃在燃气发生剂燃烧时熔融成液态,吸收热量,粘接高温成渣剂形成的固体颗粒,燃烧残渣成块凝结在燃烧室中,达到减少灰尘、可快速过滤、降低燃温、减少 CO 和 NO_x 含量的目的。

Ba、Mg、Sr 盐可做高温成渣剂,能以冷却剂如碳酸镁或燃料或氧化剂如硝酸铯的形式加入。B₂O₃、V₂O₅、碱、碱土金属离子、二氧化硅与玻璃用做低温成渣剂,同时作为降温剂,降低燃温。降温剂一般也同时作为低温成渣剂使用,一般有碱金属的碳酸盐、草酸铵、硝酸胍、氯化铵等。

3.3 性能改善剂

压铸型气体发生剂是靠分子范德华力紧密相粘。为改善发生剂力学性能,因而合适的黏合剂如纤维铝土、硫化铝、石墨、硬脂酸镁、钙、云母粉、聚碳酸酯、磷酸钙、EDTA^[25]等均可改善发生剂力学性能并确保长期储存性能不变。非叠氮配方^[26]中加入沸石抑制自由基的生成,提高发生剂的热稳定性。

4 结语

目前国内外非叠氮燃气发生剂配方组成特点见表 6。

采用非叠氮的含氮有机物做为氮气源取代叠氮化合物,通过氧化剂、燃速催化剂、降温剂、工艺助剂的选择,可以获得无毒、燃速范围宽、产气量高、燃温低的非叠氮燃气发生剂。尤其是四唑类和胍类高氮化合物具有较高氮含量、产气量高、性能优异,正成为非叠氮气体发生剂的研究和使用方向。

表 6 非叠氮燃气发生剂配方组成特点

Tab 6 Characteristics of non-azide gas generant composition

构成	代表物质
非叠氮化合物燃料	咪唑化合物: 双四唑及盐、5-氨基四唑及盐、双四唑铵及盐、偶氮双四唑、5-硝氨基四唑及盐、NTO等 胍类化合物: 胍盐、氨基胍盐等 C、Fe、B、Mn、Mg、Al、W、Zn、Ni等, 或合金 Al_3Mg_2 、 $Al_{38}Si_5$ 、 $MgZn$ 等, BH_3 、 TiH_2 、 KBH_4 、 ZrH_2 等 硝基巴比土酸、硝基乳酸、硝基脲嘧啶及盐等 聚丙烯酸类聚合物、聚缩醛、脲醛树脂、密胺树脂、酮树脂和纤维素基聚合物等 偶氮二酰胺、酰肼和草酰肼, RDX、HMX、偶氮碳酸铵二硝酸盐等 葡萄糖、醋酸纤维、草酸纤维、甲酸盐、二氟二胺及盐、硝化棉等
氧化剂	金属氧化物: Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、CuO、 Cu_2O 等 硝酸盐: 硝酸铯、硝酸铵、碱式硝酸铜、硝酸钠、硝酸钙、硝酸钾、硝酸铁等 氯酸盐: 氯酸钠、氯酸钾等 高氯酸盐: 高氯酸钾、高氯酸钠、高氯酸铵等 高锰酸钾 金属氢氧化物、金属水合氧化物、碱式碳酸盐 金属硝酸盐络合物、 $K_3Co(NO_2)_6$ 重铬酸盐、亚硝酸盐
降温剂	碳酸盐、草酸盐、碳酸氢盐、碱式碳酸盐、氯化铵 硝酸胍、草酰肼、草酸铵、碳酸氢氨基胍、联三脲、硝化甘油、偶氮碳酸酰胺 B_2O_3 、 V_2O_5 、二氧化硅与玻璃
成渣剂	低温成渣剂: 二氧化硅、硅酸盐、铝硅酸盐、 B_2O_3 、 V_2O_5 、玻璃 高温成渣剂: Ba、Mg、Sr盐
性能改善剂	活性硅化合物、沸石、醋酸丁酸纤维素、N-丁基-2-硝乙基硝胺、纤维铝土、硫化钼、石墨、硬脂酸镁、钙、云母粉、聚碳酸脂、磷酸钙、EDTA、碳纤维、二氧化硅、金属氧化物、二氟二胺、K5AT、重铬酸盐

参考文献

- Jian Zhou Wu. Study on new gas-generating agents (I). 火藥学会誌, 1994; 55(3): 96~107
- Poole D R. Composition and process for inflating a safety crash bag. USP 4909549, 1990-03-20
- Poole D R. Azide-free gas generant composition with easily filterable combustion products. USP 5035757, 1991-07-30
- Highsmith T K. Bitetrazoleamine gas generant compositions and methods of use. WO 95/04015, 1995-02-09
- Highsmith T K. Gas generant compositions based on salts of 5-nitraminotetrazole. WO 95/18765, 1995-07-13
- 荒井 太四朗. 气体发生剂. 特開平 11-199361, 1999-07-27
- Mendenhall IV. Gas generants containing a transition metal complex of ethylenediamine 5, 5'-bitetrazole. USP 6689237, 2004-02-10
- Siegfried Zeuner. Azide-free gas-producing composition. USP 6004411, 1999-11-21
- Scheffee R S. Gas generator composition. WO 98/99927, 1998-03-12
- Mendenhall IV. High gas yield generant composition. USP 6132538, 2000-10-17
- 周兴喜. 用于气囊的气体发生组合物. CN 1236767A, 1999-12-01
- Siegfried Zemer. Particle-free, Gas-producing mixture. USP 5989367, 1999-11-23
- Poole D R. Low residue azide-free gas generant composition. WO 9504710, 1995-02-16
- Mendenhall IV. Guanylurea nitrate in gas generation. 宇航材料工艺 2007年 第1期
- USP 6550808, 2003-04-22
- Mendenhall IV. Gas generation via metal complexes of guanylurea nitrate. USP 6602365, 2003-08-05
- Siegfried Zeuner. Azide-free gas producing composition. USP 6132537, 2000-10-17
- Mendenhall IV. Gas generation with reduced NOx formation. USP 6673173, 2004-06-06
- Mendenhall I V. Gas generant manufacture. USP 6436211, 2002-08-20
- Taylor R D. Burn rate-enhanced high gas yield non-azide gas generants. USP 6103030, 2000-08-15
- Wardle R B. Gas generant compositions containing salts of 5-nitrobarbituric acid, salts of nitrootic acid, or 5-nitouracil. USP 5015309, 1991-05-14
- Poole D R. Azide-free gas generant compositions and process. WO 95/00462, 1995-01-05
- Lundstrom N H. Gas generative compositions. USP 6156137, 2000-11-05
- 吴建州. 产气组合物及其模塑制品. CN 1220650A, 1999-06-24
- Mitson S C. Processing aids for gas generants. E. P. Appl 0659711, 1994-07-12
- Mendenhall IV. Gas generant compositions containing stabilizer. USP 5472535, 1995-12-05
- 大和洋. 气体发生剂组合物及气体发生器. 特開平 11-343191, 1999-12-14
- Taylor R D. Gas generant composition. USP 5467715, 1995-12-21

(编辑 李洪泉)