

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.02.005

氟橡胶包覆 ANPyO 造型粉的热安全性研究*

何志伟 汪扬文 王洋 孟涛 孟祥武 刘锋

安徽理工大学化学工程学院(安徽淮南,232000)

[摘要] 为了研究表面包覆有氟橡胶 F_{2311} 的 ANPyO 造型粉 (ANPyO/ F_{2311}) 的热安全性,使用 DSC-TG 法研究了 ANPyO/ F_{2311} 的热分解反应过程,通过 Kissinger 法、Ozawa 法等多种计算方法分析其热分解机理,计算得出热分解活化能、指前因子、动力学机理函数微分式、自加速分解温度、热点火温度以及热爆炸临界温度等相关参数。进而计算出在 323.15 K 环境温度下,特征尺寸 1 m 的 ANPyO/ F_{2311} 在不同形状(球、无限圆柱、无限平板)时的临界热爆炸温度 T_{acr} 、热感度概率密度函数 $S(T)$ 、安全度 D_s 和热爆炸概率 P_{TE} 。从结果可得出,ANPyO/ F_{2311} 具有良好的耐热性能,球形样品的热安全性相对较高,无限平板样品的热安全性相对最低。

[关键词] ANPyO;DSC-TG;热分解特性;热安全性

[分类号] TQ560

Thermal Safety of ANPyO Coated with Fluorine Rubber

HE Zhiwei, WANG Yangwen, WANG Yang, MENG Tao, MENG Xiangwu, LIU Feng

School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232000)

[ABSTRACT] In order to study the thermal safety of ANPyO coated with fluorine rubber F_{2311} (ANPyO/ F_{2311}), the thermal decomposition reaction process of ANPyO/ F_{2311} was studied by DSC-TG method. The thermal decomposition mechanism was analyzed by Kissinger method, Ozawa method and other calculation methods. The thermal decomposition activation energy, pre exponential factor, differential equation of kinetic mechanism function, self-accelerating decomposition temperature, thermal ignition temperature, and thermal explosion critical temperature were obtained. Then the critical thermal explosion temperature T_{acr} , thermal sensitivity probability density function $S(T)$, safety degree D_s and thermal explosion probability P_{TE} of ANPyO/ F_{2311} samples with critical dimension of 1 m under different shapes (sphere, infinite cylinder, infinite plate) were calculated at 323.15 K. The results show that ANPyO/ F_{2311} has good heat resistance, the thermal safety of spherical sample is relatively high, and that of infinite plate sample is relatively low.

[KEYWORDS] ANPyO; DSC-TG; thermal decomposition characteristics; thermal safety

引言

近年来,为了提高新型弹药在生产、运输、储存和使用等过程中的安全性和稳定性,高能钝感炸药的需求量大幅增加。目前,综合性能较好的代表性高能钝感炸药 TATB 感度较低,耐热性较好,爆炸性能基本满足使用要求;但是制造成本较高,限制了它的大规模运用。作为 TATB 替代物的吡啶类氮氧化物结构稳定,感度较低,引起了含能材料领域研究者的较大关注。2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 是一种高能钝感的单质炸药,爆炸性能

与 TATB 相近,成本较低,合成工艺简单,具有广阔的应用前景^[1-4]。Licht^[1] 提出,采用硝化、氧化的工艺方法,利用 2,6-二氨基吡啶为原料可合成 ANPyO。国内学者周心龙等^[3]、何志伟等^[4-5] 对 ANPyO 的制备及热分解特性进行了研究。Cheng 等^[6] 和 Zhang 等^[7] 分别对 ANPyO 纳米复合材料的热分解机理、ANPyO 配合物的合成及热分解行为等方面进行了研究。

单质 ANPyO 的成型性较差,压制时易产生裂缝或片状断层,加入一定量的黏结剂可以改善其成型性^[5]。氟橡胶具有较好的耐热性。为了提高 ANPyO 的成型性,通过对比实验,优选出氟橡胶 F_{2311} 作为黏

* 收稿日期:2020-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51404006)

第一作者:何志伟(1980-),男,博士,副教授,从事含能材料及其配方性能研究。E-mail:751601138@qq.com

结剂,通过一定的工艺方法将 F_{2311} 包覆在 ANPyO 的表面,制成 ANPyO/ F_{2311} 造型粉颗粒。通过 DSC-TG 联用热分析仪研究 ANPyO/ F_{2311} 造型粉的热分解反应行为,得到其热分解动力学参数,对 ANPyO/ F_{2311} 的热安全性进行初步的研究,为该化合物在耐热炸药领域的进一步发展提供理论依据。

1 实验

1.1 实验样品

ANPyO 由实验室合成,外观为亮黄色的粉末,理论密度为 1.878 g/cm^3 ;氟橡胶 F_{2311} 为偏氟乙烯与三氟氯乙烯的共聚弹性体,外观为乳白色半透明的固体。

复合物 ANPyO/ F_{2311} 的制备过程:首先,称取 0.5 g 的 F_{2311} ,置于盛有 250 mL 乙酸乙酯的圆底烧瓶中, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温加热 30 min ,冷却后制得 F_{2311} 的乙酸乙酯溶液;然后,采用水悬浮溶液蒸馏法将 F_{2311} 乙酸乙酯溶液加入到含有 10 g ANPyO 的水体系中,通过减压蒸馏、过滤、洗涤等工艺过程,制得样品 ANPyO/ F_{2311} 。其中,ANPyO/ F_{2311} 的摩尔质量 M 为 215 g/mol ; F_{2311} 质量为 ANPyO 的 5% [4]。用扫描电镜对样品进行观察,单质 ANPyO 颗粒多为粗糙、不规则的块状结构;复合物 ANPyO/ F_{2311} 为片状结构,颗粒变大,表面更加光洁。

1.2 实验条件

瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/DSC3+ 型 TG-DSC 联用差示扫描量热分析仪。氧化铝敞式坩埚。动态气氛为 N_2 ,气体流速为 30 mL/min ;升温区间 $303.15 \sim 773.15 \text{ K}$;升温速率 β 分别为 2.5 、 5.0 、 7.5 、 10.0 K/min 。

2 结果与分析

2.1 比热容和导热系数

ANPyO/ F_{2311} 的比热容 c_p 可通过式(1)和式(2)计算得出。

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{R(a+b+c+d)}{M} \cdot \left[1 + \frac{2c^2}{(4a+b)(a+b+c+d)} - \frac{2ac^2}{(4a+b)(a+b+c+d)^2} \right]; \quad (1)$$

$$c_p = 0.8c_v. \quad (2)$$

式中: a 、 b 、 c 和 d 分别为 ANPyO 分子式中 C、H、O 和

N 原子的个数; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ 。计算得 $c_p = 0.998 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ 。

将 ANPyO/ F_{2311} 比热容 $c_p = 0.998 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ 、密度 $\rho = 1.878 \text{ g/cm}^3$ 、熔点 $T_m = 627.15 \text{ K}$ 以及摩尔质量 $M = 215 \text{ g/mol}$ [8] 代入

$$\lambda = \frac{3.7287 \times 10^{-5} c_p^{3.0116} \rho^{0.9279}}{T_m^{-0.7652} M^{0.2158}}. \quad (3)$$

计算可得到 ANPyO/ F_{2311} 的导热系数 $\lambda = 0.2882 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。

2.2 热分解动力学研究

ANPyO/ F_{2311} 热分解的实验数据分别如表 1、表 2 所示。表 1 中, α 为炸药反应深度。

表 1 ANPyO/ F_{2311} 的 TG 测试结果

Tab. 1 TG test results of ANPyO/ F_{2311}

α	$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$			
	2.5	5.0	7.5	10.0
0.2	558.20	574.50	582.40	584.63
0.3	574.14	591.87	600.15	602.74
0.4	585.15	601.81	610.28	613.76
0.5	592.54	608.81	617.39	621.25
0.6	598.18	614.22	622.77	626.95
0.7	602.86	618.55	627.07	631.05
0.8	606.91	622.32	630.48	634.38

表 2 ANPyO/ F_{2311} 的 DSC 测试结果

Tab. 2 DSC test results of ANPyO/ F_{2311}

参数	$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$			
	2.5	5.0	7.5	10.0
T_e	562.18	571.06	575.58	578.69
T_p	618.85	633.45	642.48	652.85

ANPyO/ F_{2311} 在加热分解过程中,没有融化吸热过程,只有一个较强的放热峰。从热分解过程可知,ANPyO 被 F_{2311} 包覆后,分解峰温度较高,表明其具备良好的耐高温性能 [9]。并且随着升温速率的提高,外推起始分解温度 T_e 和放热峰温度 T_p 也随之提高 [10-11]。

运用式(4)和式(5),计算可得到 ANPyO/ F_{2311} 热分解动力学参数活化能 E 和指前因子 A ,结果见表 3。

Kissinger 方程

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

Flynn-Wall-Ozawa 方程

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{G(\alpha)R} - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT}. \quad (5)$$

表 3 Ozawa 方程和 Kissinger 方程计算结果
Tab. 3 Calculation results of Ozawa equation and Kissinger equation

α	$E_0/$ (kJ · mol ⁻¹)	$E_K/$ (kJ · mol ⁻¹)	$A_K/$ s ⁻¹
0.2	127.74	124.84	10 ^{10.75}
0.3	125.52	122.28	10 ^{10.15}
0.4	132.62	129.51	10 ^{10.60}
0.5	136.35	133.31	10 ^{10.80}
0.6	139.34	136.35	10 ^{10.95}
0.7	143.99	141.12	10 ^{11.29}
0.8	149.61	147.02	10 ^{11.72}
平均值	136.45	133.49	10 ^{11.15}

式(4)~式(5)中; R 为理想气体常数,J/(mol·K); A 为指前因子,s⁻¹; E 为活化能,kJ/mol; α 为炸药反应深度; β 为升温速率,K/min。

利用 Ozawa 方程计算所得的 E_0 较稳定,变化不大,与通过 Kissinger 方程计算的 E_K 结果相近。所以,在此区域内研究物质的热分解机制是可行的。

运用式(6)~式(9)^[12],将常用的 41 种动力学机理函数^[13-15]和不同升温速率下的 α - T 数据代入其中,计算得到 ANPyO/F₂₃₁₁ 热分解反应的动力学参数,结果见表 4。

Satava-Sestak 方程

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE}{\beta R} - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

Universal Integral 方程

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T - T_0} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

MacCallum-Tanner 方程

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE}{\beta R} - 0.483E^{0.436} - \frac{0.449 + 0.217E}{0.001T} \quad (8)$$

General Integral 方程

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

表 4 中的活化能 E 、指前因子 A 等数值与表 3 基本相同,ANPyO/F₂₃₁₁ 放热分解过程的动力学机理函数微分式可由此确定为 $f(\alpha) = 1.5(1 + \alpha)^{2/3} \cdot [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$ 。将 ANPyO/F₂₃₁₁ 的 $A = 10^{9.94}$ s⁻¹、 $E = 143.78$ kJ/mol 代入公式^[16]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (10)$$

得到 ANPyO/F₂₃₁₁ 热解放热过程的动力学机理方程为:

表 4 ANPyO/F₂₃₁₁ 放热分解过程的动力学参数
Tab. 4 Kinetic parameters of exothermic decomposition process of ANPyO/F₂₃₁₁

$\beta/$ (K · min ⁻¹)	公式	$E/$ (kJ · mol ⁻¹)	lg A	r
2.5	(6)	136.41	9.49	0.995 7
	(7)	134.61	8.09	0.995 2
	(8)	135.69	9.99	0.995 2
	(9)	133.77	9.19	0.995 2
5.0	(6)	147.61	10.43	0.991 2
	(7)	146.09	9.05	0.990 2
	(8)	147.55	11.01	0.990 2
	(9)	145.29	10.18	0.990 3
7.5	(6)	150.07	10.63	0.989 5
	(7)	148.48	9.26	0.988 2
	(8)	150.15	11.24	0.988 3
	(9)	147.74	10.39	0.988 3
10.0	(6)	145.43	10.28	0.988 7
	(7)	143.50	8.89	0.987 3
	(8)	145.23	10.86	0.987 3
	(9)	142.80	10.01	0.987 3
平均值		143.78	9.94	

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{9.94}}{\beta} \cdot e^{-\frac{1.73 \times 10^4}{T}} \times 1.5(1 + \alpha)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1} \quad (11)$$

2.3 自加速分解温度及热爆炸临界温度

$$T_{ei} = T_{e0} + \eta_1 \beta_i + \eta_2 \beta_i^2 + \eta_3 \beta_i^3, i = 1 \sim 4;$$

$$T_{pi} = T_{p0} + \eta_1 \beta_i + \eta_2 \beta_i^2 + \eta_3 \beta_i^3, i = 1 \sim 4. \quad (12)$$

$$T_{be} = \frac{E_0 - \sqrt{E_0^2 - 4E_0RT_{e0}}}{2R};$$

$$T_{bp} = \frac{E_0 - \sqrt{E_0^2 - 4E_0RT_{p0}}}{2R}. \quad (13)$$

式中: η_1 、 η_2 和 η_3 为系数; β_i 为加热速率,K/min; E_0 是由 Ozawa 法计算的活化能(表 3),kJ/mol; T_{ei} 为外推始点温度,K; T_{pi} 为热分解峰温,K; T_{e0} 和 T_{p0} 分别为 $\beta \rightarrow 0$ 时对应的外推始点温度和热分解峰温,K; T_{be} 为热点火温度,K; T_{bp} 为热爆炸临界温度,K。

由式(12)^[13]可计算出,当 $\beta \rightarrow 0$ 时,ANPyO/F₂₃₁₁ 的 $T_{e0} = 545.99$ K、 $T_{p0} = 591.77$ K。其中,以当 $\beta \rightarrow 0$ 时的 T_{e0} 值为试样,可得出自加速分解温度为 $T_{SADT} = T_{e0} = 545.99$ K。由式(13)^[16]可以计算出,ANPyO/F₂₃₁₁ 的 $T_{be} = 564.23$ K、 $T_{bp} = 613.32$ K。

2.4 热感度概率密度分布函数

为了阐明 ANPyO/F₂₃₁₁ 对热的敏感程度^[16-20],假定 ANPyO/F₂₃₁₁ 样品形状分别为球形、无限圆柱和无限平板,特征尺寸(球和圆柱底面的半径、平板厚度

之半) $r = 1$ m,样品被气体包围,环境温度 50 °C,波动幅度 10 °C。由式(14)~式(17)得到 ANPyO/ F_{2311} 在不同形状下的临界热爆炸温度 T_{acr} 、热感度概率密度函数 $S(T)$ 、安全度 D_S 和热爆炸概率 P_{TE} 。

$$T_{acr} = \frac{-E_K}{2RL_{-1}\left(-\frac{1}{2\sqrt{\frac{\lambda E_K \delta_{cr}}{r^2 Q \rho A_K R}}}\right)} \quad (14)$$

$$\begin{cases} S(T) = \frac{W(E_K - 2RT)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta RT^4} e^f; \\ f = -\left(\frac{We^{\frac{E_K}{RT}}}{T^2} - \delta_{cr}\right)^2 \cdot \frac{1}{2\sigma_\delta^2} - \frac{E_K}{RT}; \\ W = \frac{r^2 Q E_K \rho A_K}{\lambda R}; \\ \sigma_\delta = W \frac{(E_K - 2R\mu_T)}{R\mu_T^4} e^{-\frac{E_K}{R\mu_T} \sigma_T}; \\ \mu_T = \frac{-E_K}{2RL_{-1}\left(-\frac{1}{2\sqrt{\frac{\lambda E_K \delta_{cr}}{r^2 Q \rho A_K R}}}\right)} \end{cases} \quad (15)$$

$$\begin{cases} D_S = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{W(E_K - 2RT)}{2\pi\sigma_\delta \sigma_T RT^4} e^m dT dY; \\ m = \frac{-\left(\frac{We^{\frac{E_K}{RT}}}{T^2} - \delta_{cr}\right)^2}{2\sigma_\delta^2 - \frac{E_K}{RT} - \frac{(Y - T + \mu_T)^2}{2\sigma_T^2}} \end{cases} \quad (16)$$

$$P_{TE} = 1 - D_S \quad (17)$$

式中: r 为反应物的特征尺寸; ρ 为样品密度; λ 为样品导热系数; Q 为样品反应热, 769.5 J/g; δ_{cr} 为热爆炸的界限准数; σ_δ 为 Frank-Kamenetskii 参数 δ 的标准差; σ_T 为实测环境温度 T_0 的标准偏差; E_K 、 A_K 分别为 Kissinger 方程计算所得活化能和指前因子(表3); μ_T 为 T_{acr} 的均值; L 为 Lambert W 函数; -1 是 Lambert W 函数的参量; Y 为功能函数。

表5为 ANPyO/ F_{2311} 在球形、无限圆柱和无限平板形状下的 $T_{S(T)\max}$ [$S(T)$ 对 T 曲线上的最大温度值]、 T_{acr} 、 P_{TE} 和 D_S 。图1为 ANPyO/ F_{2311} 的热感度概率

表5 ANPyO/ F_{2311} 不同形状下的 $T_{S(T)\max}$ 、

T_{acr} 、 P_{TE} 和 D_S

Tab.5 Calculated values of $T_{S(T)\max}$, T_{acr} ,

P_{TE} and D_S for ANPyO/ F_{2311}

形状	$T_{S(T)\max}/K$	T_{acr}/K	$D_S/\%$	$P_{TE}/\%$
球形	363.86	359.03	70.70	29.30
无限圆柱	359.66	354.81	69.98	30.02
无限平板	353.04	348.19	67.43	32.57

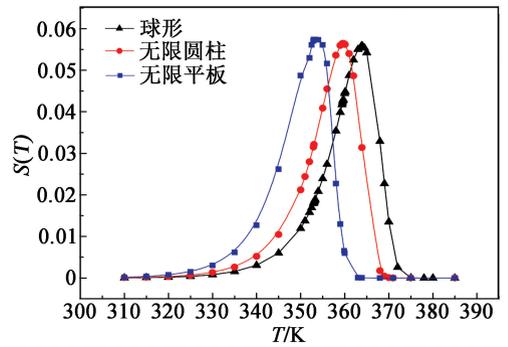


图1 ANPyO/ F_{2311} 的 $S(T)$ - T 关系曲线

Fig.1 $S(T)$ - T curves of ANPyO/ F_{2311}

率密度分布曲线。

从图1可得出,在相同实验条件下,球形样品的峰值温度最高,无限平板样品的峰值温度最低。故可得出,相对于无限圆柱和无限平板样品,ANPyO/ F_{2311} 的球形样品的临界热爆炸环境温度最高,所以其热爆炸概率较低,热安全度相对较高。

3 结论

1) ANPyO/ F_{2311} 造型粉热分解仅有1个放热过程,热分解初始温度较高,体现了良好的热稳定性。

2) 通过计算,得出 ANPyO/ F_{2311} 造型粉的活化能 $E = 143.78$ kJ/mol、指前因子 $A = 10^{9.94}$ s $^{-1}$ 。

3) ANPyO/ F_{2311} 自加速分解温度 T_{SADT} 为 545.99 K,热点火温度 T_{be} 为 564.23 K,热爆炸临界温度 T_{bp} 为 613.32 K。通过热感度概率密度函数研究可知:当特征尺寸为 1 m、环境温度 323.15 K时,无限圆柱、球形和无限平板3种形状的 ANPyO/ F_{2311} 造型粉中,球形样品临界热爆炸温度 T_{acr} 为 363.86 K,热爆炸概率 P_{TE} 为 29.3% ;对比得出球形样品的热安全性相对最高,无限平板样品的热安全性相对最低。

参考文献

- [1] LICHT H H. Performance and sensitivity of explosives [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25(3): 126-132.
- [2] 马丛明,刘祖亮,许晓娟,等.吡啶类含能化合物的合成研究进展[J].有机化学,2014,34:1288-1299. MA C M, LIU Z L, XU X J, et al. Research progress on the synthesis of energetic pyridines [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2014, 34: 1288-1299.
- [3] 周心龙,刘祖亮,朱顺官,等. ANPyO 在不同温度下晶体感度和力学性能分子动力学模拟[J].化工学报,

- 2017,68(3):841-847.
- ZHOU X L, LIU Z L, ZHU S G, et al. Molecular dynamics simulation on sensitivity and mechanical properties of ANPyO crystal at different temperature [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(3):841-847.
- [4] 何志伟,成健,刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的精制及其性能研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(4):392-395.
- HE Z W, CHENG J, LIU Z L. Refining and properties of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(4):392-395.
- [5] 何志伟,颜事龙,刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物与氟橡胶造型粉的绝热分解[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(5):98-101.
- HE Z W, YAN S L, LIU Z L. On the adiabatic decomposition process of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide and the fluorine rubber *via* an accelerating rate calorimeter [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(5):98-101.
- [6] CHENG J, ZHANG R X, LIU Z L, et al. Thermal decomposition mechanism of Co-ANPyO/CNTs nanocomposites and their application to the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *RSC Advances*, 2015, 5:50278-50288.
- [7] ZHANG R X, ZHONG X S, LU X G, et al. Synthesis, characterization and catalytic effect on thermal decomposition of AP; an eco-friendly energetic Bi(III) complex of ANPyO [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(4):448-455.
- 张蓉仙,钟笑笙,陆小刚,等. ANPyO Bi(III) 含能配合物的合成、表征、热分解行为及其对高氯酸铵热分解的催化作用 [J]. *固体火箭技术*, 2017, 40(4):448-455.
- [8] 周心龙,刘祖亮,成健,等. ANPyO/LLM-105 混晶及其造型粉性能和应用研究 [J]. *爆破器材*, 2014, 43(2):37-41.
- ZHOU X L, LIU Z L, CHENG J, et al. Performance and application research of ANPyO/LLM-105 mischcrystal and its moulding powder [J]. *Explosive Materials*, 2014, 43(2):37-41.
- [9] 何志伟,颜事龙,刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的热分解特性 [J]. *火炸药学报*, 2013, 36(6):51-54, 85.
- HE Z W, YAN S L, LIU Z L. Thermal decomposition characteristics of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(6):51-54, 85.
- [10] 刘振海,陆立明,唐远旺. 热分析简明教程 [M]. 北京:科学出版社, 2012:63-87.
- [11] BROWN M E. Handbook of thermal analysis and calorimetry [M]. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science B V, 2003:12-21.
- [12] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京:科学出版社, 2001:127-131.
- [13] HU R Z, YANG Z Q, LIANG Y J. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by a single non-isothermal DSC curve [J]. *Thermochemica Acta*, 1988, 123:135-151.
- [14] XIAO L B, ZHAO F Q, LUO Y, et al. Thermal behavior and safety of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123:653-657.
- [15] REN Y H, LI W, ZHAO F Q, et al. Crystal structure and thermal behaviors for 3, 5-dinitrobenzoic acid of 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2013, 102(7):89-96.
- [16] MA H X, YAN B, LI Z N, et al. Preparation, non-isothermal decomposition kinetics, heat capacity and adiabatic time-to-explosion of NTO · DNAX [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3):1068-1073.
- [17] 王鹏,杜志明. 化学放热系统环境温度和热爆炸延滞期的关系 [J]. *含能材料*, 2008, 16(2):156-159.
- WANG P, DU Z M. Relationship between ambient temperature and time to ignition of exothermic system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(2):156-159.
- [18] 高红旭,赵凤起,胡荣祖,等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的比热容、热力学性质、绝热至爆时间及热感度概率密度分布 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(5):981-986.
- GAO H X, ZHAO F Q, HU R Z, et al. Specific heat capacity, thermodynamic properties, adiabatic time-to-explosion and thermal sensitivity probability density distribution of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(5):981-986.
- [19] 胡荣祖,赵凤起,高红旭,等. 2,2,2-三硝基乙基-N-硝基甲胺的热安全性 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(10):2071-2078.
- HU R Z, ZHAO F Q, GAO H X, et al. Thermal safety of 2, 2, 2-trinitroethyl-N-nitromethyl amine [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(10):2071-2078.
- [20] 王鹏. 化学放热系统热安全性和点火可靠性研究 [D]. 北京:北京理工大学, 2008.
- WANG P. Study on thermal safety and ignition reliability of exothermic system [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.