

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.03.005

密闭体系下 TATB 的热分解动力学与热危害预测^{*}

柯浩民^① 银 颖^② 吴文倩^① 王顺尧^① 陈利平^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②中国工程物理研究院化工材料研究所(四川绵阳,621010)

[摘 要] 为了解三氨基三硝基苯(TATB)在实际储存、运输过程中的热危险性,利用差示扫描量热仪(DSC)研究TATB在密闭体系下的热行为,并采用模型拟合方法建立TATB的热分解动力学模型。测试结果表明,其分解过程可以用两步平行反应进行描述,动力学模型表示为:第一步 $F \rightarrow P_1$ 为 N 级反应,第二步 $F \rightarrow P_2$ 为自催化反应。基于该模型对自加速分解温度(SADT)进行预测,结果表明,与包装材料相比,装载量对SADT的影响较大;对理想绝热条件下(即 $\Phi = 1$)的分解过程进行预测,结果表明,起始温度为200℃的绝热诱导期接近450 h,且受热履历影响;对到达指定转化率所需时间(TCL)的预测表明,在100℃的等温环境下,TATB的分解转化率达到0.5%需要4 900 a左右。

[关键词] 三氨基三硝基苯(TATB);差示扫描量热法;模型拟合方法;热危害参数

[分类号] TQ560.7;X932

Thermal Decomposition Kinetics and Thermal Hazard Prediction of Triaminotrinitrobenzene in Confined System

KE Haomin^①, YIN Ying^②, WU Wenqian^①, WANG Shunyao^①, CHEN Liping^①

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (Sichuan Mianyang, 621010)

[ABSTRACT] In order to understand the thermal hazards of triaminotrinitrobenzene (TATB) during actual storage and transportation, differential scanning calorimetry (DSC) was used to study thermal behaviors of TATB in confined system and the thermal decomposition kinetics of TATB was solved by model fitting method. The results show that the thermal decomposition can be described by two-step parallel reactions, an N -order reaction for the first stage $F \rightarrow P_1$, and an autocatalytic reaction for the second stage $F \rightarrow P_2$. Based on this model, the self-accelerating decomposition temperature (SADT) was predicted. Results show that, compared with packaging materials, the loading amount had a greater impact on SADT. The prediction results of adiabatic curve under the ideal condition of $\Phi = 1$ show that adiabatic induction period at initial temperature of 200℃ is close to 450 h. Besides, it takes about 4 900 years for TCL to reach the conversion rate of 0.5% under isothermal temperature of 100℃.

[KEYWORDS] triaminotrinitrobenzene (TATB); differential scanning calorimetry; model fitting method; thermal hazard parameters

引言

一直以来,作为具有重要战略地位的特种材料,含能材料被广泛应用于国防与军事工业,但在常温下大都会发生极为缓慢的分解反应,且往往存在自催化分解反应特性,储存和运输过程中容易积累大

量的热,十分危险,且危害性难以预测^[1]。热分解性能是含能材料非常重要的安全性能之一,热分析技术的应用能够为含能材料的稳定性评定、有效使用寿命的预测、机理的推断和反应过程速率的定量描述等提供科学依据^[2]。三氨基三硝基苯(TATB)是一种橘黄色晶体粉末,爆速8 000 m/s,其热稳定性、抗外界冲击能力都远远比其他能量相当的含能

^{*} 收稿日期:2019-11-12
第一作者:柯浩民(1996-),男,硕士研究生,主要从事物质的热稳定性研究。E-mail:khn_0218@163.com
通信作者:陈利平(1981-),女,硕导,副教授,主要从事化学反应热失控危险性的研究。E-mail:clp319@mail.njtu.edu.cn

材料高^[3];尽管如此,TATB 和一般化学品相比,可能仍然对热较敏感,在储存与运输过程中受高热易分解,并释放大热量,产生有毒的氰化物与氮氧化物^[4]。因此,为了促进其实际应用,对于 TATB 的热危险性研究是非常必要的。

TATB 作为一种单质耐热炸药,在混合炸药中得到了广泛应用。到目前为止,国内外学者主要对 TATB 的燃烧与爆炸特性及分解机理展开了一系列的研究,可分为两个方面:

1)非密闭条件下,对某种配方炸药中的 TATB 或含 TATB 的混合炸药进行热分解特性研究。如葛立波^[5]利用热重(TG)、差示扫描量热仪(DSC)等手段对 HMX/TATB 包覆炸药进行了热分解性能的测试与分析,发现 TATB 包覆层的存在能保证 HMX 炸药的热稳定性;Singh 等^[6-7]采用 TG 方法对以 TATB 为基的 PBXs 炸药或与含氟聚合物混合后炸药的热行为进行分析。

2)非密闭条件下,对 TATB 本身的热分解特性进行研究。如周建华等^[8]用 DSC-TG 研究了经溶剂法重结晶纯化后 TATB 的热分解过程,表明 TATB 在 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐/二甲基亚砜溶剂中不爆炸,然后采用 Kissinger 法和 Ozawa 法求解动力学三因子。曹雄等^[9]利用 DSC、TG、真空安定性(VST)等分析方法研究了 TATB、六硝基芪(HNS)、二苦氨基二硝基吡啶(PYX)的热安定性,采用 Ozawa 法和 Kissinger 法计算其热分解表观活化能,最后对三者的热安定性做了比较。Makashir 等^[10]通过高温红外光谱(IR)和 TG 研究了 TATB 的热分解动力学,结合热分解气体分析得到了 TATB 的分解机理。李萍等^[11]通过 TG-DSC 对龙骨状纳米结构的 TATB 进行热分解特性研究,并利用微分法进行动力学计算。

然而,国内外对于 TATB 在实际储存与运输过程中的热危险性研究很少,现有的研究往往基于非密闭状态下的热分析设备或技术,如 TG、开孔或不耐压 DSC 坩埚、DSC-TG-FTIR 联用等技术,使得分解产生的气体会迅速逸出至环境。而在储存、运输、生产等实际过程中,由于 TATB 大量堆积,其分解产生的气体难以及时转移;如果分解的气体产物对 TATB 的分解有催化作用,那这种非密闭的测试条件显然不足以代表实际储存条件下的热失控情况。实际上也的确如此,如 Lee 等^[12]研究了实验样品池密闭与否对硝基胍(NQ)热流曲线的影响发现,相比非密闭条件而言,NQ 在密闭条件下的起始分解温度更低、到达最大反应速率的时间更短、升温与升压

速率也更快。根据已有文献可知,大部分含能材料含有—C—NO₂、—C—NH₂等爆炸性基团,其分解出具有氧化性的气体产物往往能催化自身的分解^[13]。此外,上述研究者均在多个较高的升温速率下(10 K/min 以上)进行 DSC 测试,从本质安全角度来看,物质在实际的储存运输过程中,外部环境的温度变化并不会达到如此高的升温速率。再者,前人对 TATB 热分解动力学的研究主要采用精度较低的 Kissinger 法、Ozawa 法、微分法等进行计算,未进一步对 TATB 的热危害进行预测和分析。

基于上述研究现状,采用高压密封样品池(模拟实际储运过程的密闭环境)来研究 TATB 的热行为,结合精度较高的模型拟合法获得 TATB 的热分解动力学模型及更为准确的动力学参数,基于该模型进一步地分析与预测,为 TATB 在军用领域的生产、运输、储存过程提供了有效的安全信息。

1 实验与方法

1.1 样品

所用样品为经重结晶后的三氨基三硝基苯(TATB),橘黄色晶体粉末,其化学式表示为 C₆H₃N₆O₆,由中国工程物理研究院化工材料研究所提供。

1.2 差示扫描量热法(DSC)

测试所采用的仪器由瑞士梅特勒-托利多公司生产,型号为 DSC-1。基于该设备分别进行了动态与等温 DSC 测试。

样品池选用带镀金垫片的高压密闭不锈钢坩埚,容积为 30 μL,耐压 15 MPa,测试气氛为高纯度氮气,流量为 50 mL/min,加入的试样质量为(0.65 ± 0.02) mg。动态 DSC 测试的温度范围为 200 ~ 500 ℃,升温速率为 1、2、4、8 ℃/min;基于动态 DSC 的测试结果,以升温速率为 1 ℃/min 的起始分解温度 θ₀ 为基准,取 5 ℃ 为一个温度台阶,测试了 300、305、310、315 ℃ 共 4 个温度曲线,对比后选取 300、315 ℃ 两个最典型的温度进行研究。

2 结果与讨论

2.1 DSC 实验

2.1.1 动态 DSC 实验

为了研究 TATB 的热分解特性,首先进行了 TATB 的动态测试。图 1 为 TATB 在升温速率分别

为 1、2、4、8 ℃/min 下的 DSC 曲线。由图 1 可知,在每一升温速率下,曲线仅呈现一个放热峰。随着升温速率增加,放热峰有向高温区移动的趋势,起始分解温度 θ_0 (图 1 中热流曲线的一阶导数最大值处的切线与基线的交点所对应的温度) 和峰温 θ_p 均变大,详细热分解特性参数见表 1,其平均比放热量为 3 513 J/g。

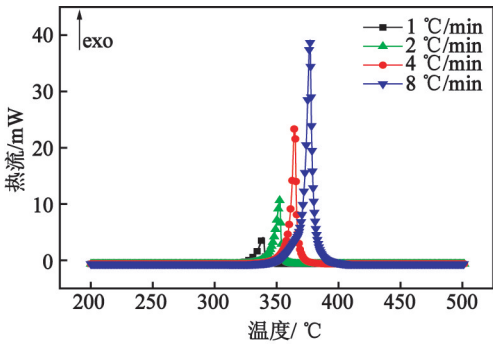


图 1 TATB 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of TATB under different heating rates

表 1 TATB 的特分解特性参数

Tab. 1 Thermal decomposition parameters of TATB

$\beta/$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\theta_0/^{\circ}\text{C}$	$\theta_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f/(J \cdot g^{-1})$
1	300.34	338.31	-3 337
2	309.85	351.71	-3 489
4	315.67	363.65	-3 505
8	332.24	376.06	-3 721

2.1.2 等温 DSC 实验

由于 TATB 在热分解过程中将产生大量的气体,为了确认 TATB 在密闭条件下的热分解是否存在自催化特性,利用等温法^[14]对 TATB 进行了测试。这里选取了等温温度分别为 300、315 ℃ 时进行等温 DSC 测试,曲线见图 2。由图 2 可知,在等温条件下,约 50 min 之前 TATB 的分解放热速率随时间

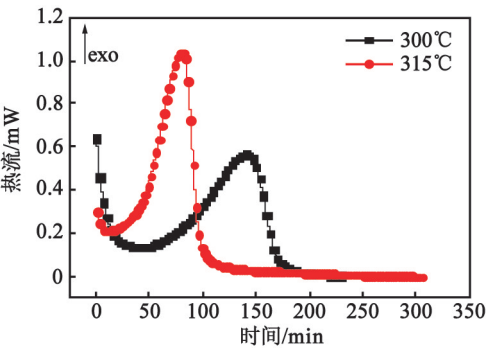


图 2 TATB 的等温 DSC 曲线

Fig. 2 Isothermal DSC curves of TATB

的增加而减小(减速反应类型),在 50 min 之后呈现先增大后减小的趋势(S 形反应类型)^[15],表明其分解可以用两步反应进行描述,且证实 TATB 的热分解反应在第二步存在自催化特性。

2.2 热分解动力学分析

2.2.1 Friedman 方法

采用 Friedman 方法^[16]对 4 组不同升温速率下的 DSC 实验数据进行了动力学计算,活化能 E_a 与 $\ln A$ 随转化率 α 的变化关系曲线见图 3。由于在分解的初始和结束阶段,转化率受基线选择和仪器的影响较大,通常在转化率范围 0.1~0.9 之间进行动力学计算^[17-18]。由图 3 可知,TATB 的表观活化能随转化率的增加呈现先递增后递减的趋势,变化范围 90~208 kJ/mol,这说明 TATB 的热分解是一个复杂的反应,与等温 DSC 测试曲线得到的结果一致,其反应不能用单步动力学模型来描述。

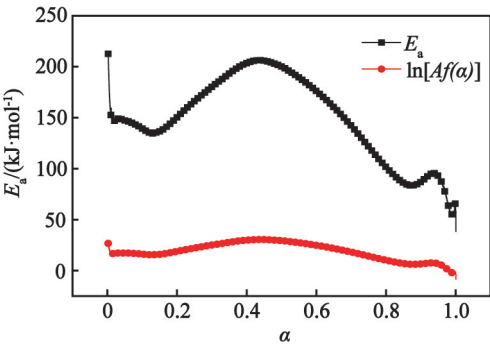


图 3 TATB 的活化能 E_a 与 $\ln[Af(\alpha)]$ 随转化率 α 的变化

Fig. 3 Activation energy E_a of TATB and $\ln[Af(\alpha)]$ changing with conversion rate α

2.2.2 模型拟合方法

活化能随转化率的变化趋势,为反应动力学建模提供了依据;模型拟合方法则可以通过建立具体的反应模型来描述反应^[19-20]。基于 TSS 软件,运用动力学模型拟合的方法来确定 TATB 的热分解动力学模型。

文献[21]的研究表明,通过观察多组不同升温速率下的动态 DSC 测试的比放热量 ΔH_f 的变化趋势可以初步判断反应类型。若比放热量 ΔH_f 的变化不大,则可排除反应类型为竞争反应的可能性。通过上述研究结果发现,TATB 在动态 DSC 测得的比放量随升温速率增加呈现单调递增的变化趋势,初步判断其反应类型为竞争(平行)反应;同时,等温 DSC 结果说明 TATB 的热分解反应存在自催化特性,且至少包含两步反应。Makashir 等^[10]结合差热分析(DTA)和热台显微镜分析技术也发现,TATB

的热分解分解在两个主要阶段进行。因此,用 N 级反应 + 自催化反应模型来描述 TATB 的热分解。

选用简化的广义自催化模型^[22],由此,TATB 的热分解通过式(1)~式(2)进行描述。

第一步, N 级反应($\text{TATB} \rightarrow \text{产物 1}$):

$$r_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} (1 - \alpha)^n。$$

(1)

第二步,自催化反应($\text{TATB} \rightarrow \text{产物 2}$):

$$r_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} (1 - \alpha)^{n_1} (z_0 e^{-\frac{E_z}{RT}} + \alpha^{n_2})。$$

(2)

式中: A 是指前因子; E 是活化能; n 、 n_1 、 n_2 是反应级数; R 是气体常数; T 是温度; α 是样品的转化率。

式(2)中的自催化模型是带有引发反应的两步反应,其中 z_0 为引发反应(n 级)指前因子 A_n 和自催化反应的指前因子 A_a 的比值,而 E_z 则为两者活化能的差值:

$$z_0 = \frac{A_n}{A_a};$$

(3)

$$E_z = E_n - E_a。$$

(4)

TATB 分解的放热速率可由式(5)表示。

$$\frac{dQ}{dt} = \sum Q_i r_i。$$

(5)

式中: r_i 表示第 i 步反应的反应速率,对应式(1)和式(2)的反应速率表达式; Q_i 表示第 i 步反应的反应热; α_i 表示第 i 步反应的转化率; i 取值为 1 和 2。

基于上述建立的热分解动力学模型,选用 4 个不同升温速率下的动态 DSC 实验数据进行了拟合,图 4、图 5 分别为 TATB 的放热速率与产热的拟合结果。由图 4 和图 5 可知,此两步平行反应的动力学模型可以较好地描述 TATB 的热分解,即 $\text{F} \rightarrow \text{P}_1$ ($\text{TATB} \rightarrow \text{产物 1}$) 为 N 级反应, $\text{F} \rightarrow \text{P}_2$ ($\text{TATB} \rightarrow \text{产物 2}$) 为自催化反应。上述拟合得到的动力学参数如表 2 所示。

2.3 热危害参数预测

在实际的储存、运输和使用过程中,具有强自催化特性的物质热稳定性较差,存在较大的安全隐患^[23],为了给实际应用提供理论和参考依据,以便做出必要的预防措施,根据上述动力学模型,对 TATB 在不同条件下的热风险参数进行了预测。

2.3.1 自加速分解温度(SADT)的预测

对于物质在储存和运输过程中温度的设定,SADT 是一个非常重要的参考依据。它不仅与物质本身的性质有关,也与包装尺寸以及材料的特性有关。这里采用数值模拟方法进行 SADT 的测定^[24],首先基于 2.2.2 节中所给的动力学模型,然后设置初始条件,选择第三类边界条件,结合 Frank-Kame-

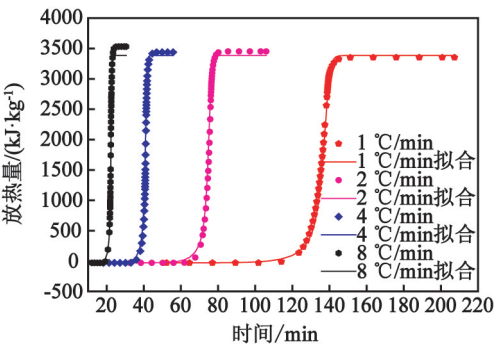


图 4 TATB 的产热实验结果与拟合曲线
Fig.4 Heat generation test results and fitting curves of TATB

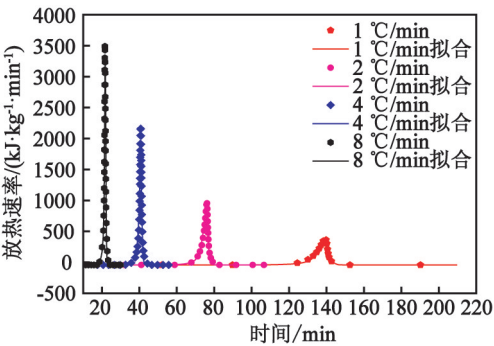


图 5 TATB 的放热速率实验结果与拟合曲线
Fig.5 Heat release rate test results and fitting curves of TATB

表 2 TATB 的动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters of TATB

参数	N 级反应	自催化反应
A/s^{-1}	5.45×10^3	2.89×10^{12}
$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.65×10^2	1.69×10^2
n_1	1.32	0.90
n_2		1.40
z_0		1.02×10^{-2}
$E_z/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		2.06
$Q/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	46.52	3.40×10^3

netskii 热爆炸理论模型、容器壁处存在温度梯度的反应性固体热传导的 Thomas 模型等相关理论^[25],主要对 TATB 在木质和塑料两种包装材料^[26]以及不同装载量的情况下进行预测。

表 3 给出了 TATB 以及不同包装材料的物性参数。假设 TATB 储存于两种材质的圆柱桶内,分别预测了 5、20、50 kg 的装载量条件下 TATB 的 SADT。

表 4 为 TATB 在不同包装材料及不同装载量下的 SADT 计算值。由表 4 可知,包装材料不同、装载量相同,预测的 SADT 值 θ_s 相差 1 °C 左右。然而,在

表 3 TATB 的物理性质参数

参数	TATB	木质	塑料
密度/(g·cm ⁻³)	1.938	0.750	1.000
导热系数/(W·m ⁻¹ ·℃ ⁻¹)	0.418	0.300	0.050
比热容/(kJ·kg ⁻¹ ·℃ ⁻¹)	1.20	1.70	1.67
厚度/m		0.008	0.008
空隙率	0.2		
包装形状		圆柱桶	圆柱桶

表 4 TATB 在不同装载量下的 SADT

Tab.4 SADT of TATB under different loading capacities				
装载量/ kg	半径/ m	高度/ m	$\theta_s/^\circ\text{C}$	
			木质	塑料
5	0.08	0.21	225	224
20	0.13	0.29	222	221
50	0.18	0.36	220	221

同种包装材料下,装载量的不同将影响到 SADT 的值,并且随着装载量的增大,SADT 逐渐降低。

2.3.2 指定转化率到达时间 (TCL) 的预测

TCL(time to conversion limit)指的是在等温条件下样品转化率到达指定转化率所需的时间^[27]。基于上述确定的动力学模型,根据物质的热分解特性来指定转化率,并设定样品的温度范围,最后根据反应速率方程来获得温度与时间的变化关系。该参数可用于评估 TATB 在储存和运输过程中处于等温条件下的热稳定性。根据 TATB 的安全技术说明书,在实际储运过程中,库温应保持在 40℃ 以下。鉴于对预测结果的可分析性,分别预测了在 80~100℃ 较高的等温环境下到达指定转化率为 0.5%、1.0%、5.0% 所需的时间,预测结果见图 6。

由图6可知,在温度为100℃的等温环境下,需

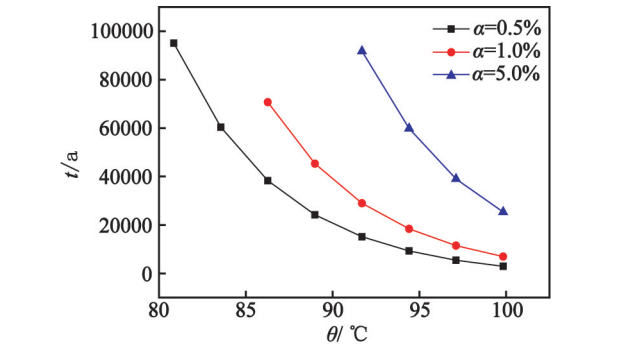


图 6 等温条件下到达指定转化率的时间与温度的关系
Fig.6 Relationship between time reaching the specified conversion rate and temperature at isothermal condition

要4 900 a左右才能达到0.5%的转化率,到达1.0%甚至5.0%的转化率则需要更长时间。以上预测结果表明 TATB 在实际的储运过程中具有较好的稳定性。

2.3.3 理想绝热条件下的预测

对试样热稳定性最保守的评估是考虑 TATB 在绝热条件下的变化情况。基于上述动力学模型,在理想绝热($\Phi=1$)条件下对绝热结果进行预测,如图 7 所示。结果表明,TATB 的热稳定性很好,在起始温度为 200℃ 条件下,其绝热诱导期接近 450 h,即 18 d 左右。

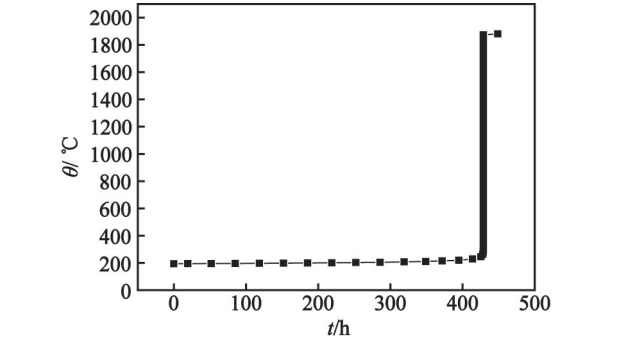


图 7 TATB 动力学模型在 $\Phi=1$ 条件下的绝热曲线
Fig.7 Curves under adiabatic condition of $\Phi=1$ based on the kinetic model of TATB

图 8 模拟了 TATB 在 80~100℃ 的较高环境温度下的绝热反应历程,可以发现,起始温度的不同对 TATB 在绝热条件下达到最大反应速率的时间影响较大,从而反映出热履历将直接导致绝热诱导期的变化。

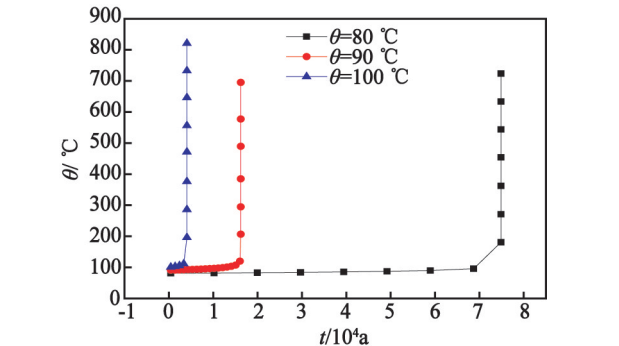


图 8 TATB 动力学模型在不同温度下的绝热曲线
Fig.8 Curves under adiabatic condition at different temperature based on the kinetic model of TATB

3 结论

通过在密闭条件下的小规模 DSC 实验,研究了 TATB 的热分解特性,运用模型拟合方法成功建立

了TATB的热分解动力学模型,同时对热危害参数进行预测分析。具体结论如下:

1)DSC 动态测试结合 Friedman 方法计算得到TATB 的表现活化能变化范围在 90 ~ 208 kJ/mol 之间,表明 TATB 的反应较复杂。

2)等温 DSC 实验证实,TATB 的分解主要由两步反应组成,且第二步反应表现出自催化分解特性。结合动态 DSC 测试的结果,运用模型拟合方法,对其热分解过程建立动力学模型,即第一步 $F \rightarrow P_1$ 为 N 级反应,第二步 $F \rightarrow P_2$ 为自催化反应。

3)基于获得的动力学模型进行热危害预测,结果表明:包装材质的不同对 TATB 的 SADT 影响较小,两者仅相差 1 ℃;而装载量的增加将导致 SADT 降低 3 ~ 5 ℃。在温度为 100 ℃ 的等温环境下,TATB 热分解达到 0.5% 的转化率需要 4 900 a 左右。 $\Phi = 1$ 的理想绝热条件下,起始温度为 200 ℃ 的绝热诱导期接近 450 h,且受热履历的影响。

参 考 文 献

[1] 张涛,陈明华,贾昊楠,等. 热分解动力学在含能材料中的应用[J]. 爆破器材, 2013,42(6):52-56.
ZHANG T, CHEN M H, JIA H N, et al. Application of thermal decomposition kinetics in energetic materials [J]. Explosive Materials, 2013, 42(6): 52-56.

[2] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社, 2008:VI-VII.
LIU Z R. Thermal analyses for energetic materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008:VI-VII.

[3] 杨学斌. TATB 合成工艺研究[D]. 北京:北京理工大学,2016:4-9.
YANG X B. Study on synthesis technology of TATB [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016:4-9.

[4] VISWANATH D S , GHOSH T K , BODDU V M . 1, 3, 5-Triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) [M]// Emerging Energetic Materials; Synthesis, Physicochemical, and Detonation Properties. Dordrecht: Springer, 2018:247-271.

[5] 葛立波. TATB 包覆 HMX 的工艺研究[D]. 南京:南京理工大学, 2015:43-44.
GE L B. Study on the process of HMX coated by TATB [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015:43-44.

[6] SINGH A, SHARMA T C, KISHORE P. Thermal degradation kinetics and reaction models of 1,3,5-triamino-2, 4,6-trinitrobenzene-based plastic-bonded explosives con-

taining fluoropolymer matrices [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017,129:1403-1414.

[7] SINGH A , SHARMA T C , KUMAR M , et al. Thermal decomposition and kinetics of plastic bonded explosives based on mixture of HMX and TATB with polymer matrices[J]. Defence Technology, 2017, 13: 22-32.

[8] 周建华, 于谦, 陈捷,等. 耐热炸药 TATB、PYX 和 LLM-105 的热安定性研究[J]. 化学研究与应用, 2014,26(11):1802-1804.
ZHOU J H, YU Q, CHEN J, et al. Study on the thermal stability of heat-resistance explosives TATB, PYX and LLM-105 [J]. Chemical Research and Application, 2014, 26(11): 1802-1804.

[9] 曹雄, 罗帅, 许丽娟,等. TATB 的热分解及其在 [Emim]Ac/DMSO 溶剂中的热爆炸特性[J]. 火炸药学报, 2016, 39(1):52-55.
CAO X, LUO S, XU L J, et al. Thermal decomposition of TATB and its thermal explosion characteristics in [Emim]Ac/DMSO solvent [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(1): 52-55.

[10] MAKASHIR P S, KURIAN E M. Spectroscopic and thermal studies on the decomposition of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)[J]. Journal of Thermal Analysis, 1996, 46:225-236.

[11] 李萍, 敖登高娃, 李纯志, 等. 龙骨状纳米结构 TATB 的构筑与热分解动力学研究[J]. 含能材料, 2019, 27(2):137-143.
LI P, AODENG G W, LI C Z, et al. Construction and thermal decomposition kinetics of the keel-like nanostructure TATB [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(2): 137-143.

[12] LEE P P, BACK M H. Thermal decomposition of nitroguanidine [J]. Thermochimica Acta, 1989, 141: 305-315.

[13] 王凯. 含能材料自催化分解特性与热安全性研究 [D]. 南京:南京理工大学,2016:2-8.
WANG K. Research on the thermal autocatalytic decomposition characteristics and thermal safety of energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016: 2-8.

[14] BOU-DIAB L , FIERZ H . Autocatalytic decomposition reactions, hazards and detection[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 93(1):137-146.

[15] WARNE S S J . Introduction to thermal analysis[M]. Springer, 2013:1-11.

[16] FRIEDMAN H L . Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1964, 6(1):183-195.

