

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.003

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的 热安全特性分析*

谭迎新^① 赵玉鑫^① 张 硕^① 胡 迪^②

①中北大学环境与安全工程学院(山西太原,030051)

②中国人民解放军 32382 部队(北京,100072)

[摘 要] 采用差示扫描量热仪(DSC)对 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)进行线性升温实验,分析其热分解特性。通过 Kissinger 和 Friedman 模型对 DSC 曲线进行动力学计算,并结合热平衡方程计算其绝热诱导期(TMRad)及自加速分解温度(θ_{sad})。结果表明:LLM-105 的初始分解温度、最高分解温度、分解完成温度均随着升温速率的增加而向高温方向移动,平均分解热为 718.7 J/g。通过 Kissinger 模型计算得到的表观活化能为 358.2 kJ/mol;而通过 Friedman 模型的计算曲线可知,LLM-105 在不同反应阶段中具有不同反应。当绝热诱导期为 2.0、4.0、8.0 h 时,对应温度分别为 296.8、290.7、284.7 ℃。当质量分别取 5.0、15.0、25.0、50.0 kg 时,自加速分解温度分别为 267.0、265.0、262.0、259.0 ℃。随着包装质量的增加,分解放出的热量交换到周围环境中的难度就会越大,安全性也进一步降低。因此,在储存 LLM-105 时,必须控制一定的药品尺寸及良好的通风条件,以保证其储存安全。

[关键词] 热分解;热安全;差示扫描量热仪;表观活化能;绝热诱导期

[分类号] TJ55

Thermal Safety Analysis of 2, 6-Diamino-3, 5-Dinitropyrazine-1-Oxide

TAN Yingxin^①, ZHAO Yuxin^①, ZHANG Shuo^①, HU Di^②

① School of Environmental and Safety Engineering, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

② Unit 32382, PLA (Beijing, 100072)

[ABSTRACT] Thermal decomposition characteristics of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) were studied by differential scanning calorimetry (DSC). Dynamics of the DSC curves were calculated by Kissinger and Friedman models, and the adiabatic induction period (TMRad) and self-accelerating decomposition temperature (θ_{sad}) were calculated by combining with the heat balance equation. Results show that the initial decomposition temperature, the maximum decomposition temperature and the decomposition completion temperature of LLM-105 all move towards the high temperature direction with the increase of heating rate, and the average decomposition temperature is 718.7 J/g. Apparent activation energy calculated by Kissinger model is 358.2 kJ/mol. While the calculated curve of Friedman model shows that LLM-05 has different reactions in different reaction stages. When the adiabatic induction periods are 2.0, 4.0 and 8.0 h, the corresponding temperatures are 296.8, 290.7 ℃ and 284.7 ℃, respectively. When the qualities are respectively 5.0, 15.0, 25.0, 50.0 kg, the accelerating decomposition temperatures are 267.0, 265.0, 262.0, 259.0 ℃. With the increase of packaging quality, it is more difficult to exchange the heat released from decomposition into the surrounding environment, and the security is further reduced. Therefore, it is necessary to control the size of LLM-105 and maintain good ventilation, to ensure the safety in the storage of LLM-105.

[KEYWORDS] thermal decomposition; thermal safety; differential scanning calorimeter; apparent activation energy; time to maximum rate under adiabatic condition

* 收稿日期:2020-11-17
基金项目:山西省重点研发计划项目(201903D121028)
第一作者:谭迎新(1964 -),女,教授,博导,主要从事兵器科学与安全技术的研究。E-mail:985378253@qq.com

引言

近年来,寻求一种高能钝感的炸药一直是含能材料领域中的重要研究方向。作为典型的高能钝感炸药,2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)自 1995 年合成以来,与传统炸药相比,因能量高、生产成本低及性能稳定而受到广泛关注^[1-2]。LLM-105 的安全特性直接关系到其应用前景,而热分解与其热危险性息息相关。在较大温度范围内,LLM-105 的热稳定性较好,并且在冲击波、电火花和撞击摩擦等条件下非常钝感^[3-5]。因此,LLM-105 在推进剂、起爆药、战斗部装药等领域得到了广泛的应用^[6-8]。分析 LLM-105 的热安全特性具有重要意义。金韶华等^[9]利用差示扫描量热仪(DSC)对重结晶前、后的 LLM-105 在多种条件下进行热分解特性研究,计算了非等温下力学及绝热动力学等参数;结果表明,重结晶后的 LLM-105 具有较高的热安全特性。王友兵等^[10]通过 TG-DTG 对细颗粒化的 LLM-105 进行了热分解测试研究,发现 LLM-105 的分解温度较高,并且热安定性量良好。

由以上文献可知,LLM-105 具有优良的特性,因此,在实际应用过程常与其他炸药混合使用。文献[11-12]对 LLM-105 基混合炸药的热安全性做了研究,结果表明,LLM-105 可有效地改善混合炸药的安全性。

目前,大量的研究使人们对 LLM-105 有了深刻的认识,但关于 LLM-105 在表观活化能和绝热诱导期等方面的分析研究较少,以至于不能为 LLM-105 在工业生产、运输及使用过程中提供有效参考。

本文中,将通过 DSC 对 LLM-105 进行线性升温实验,研究在不同升温速率条件下其热分解的变化情况。基于 DSC 数据,采用高等热分析动力学软件 AKTS 计算 LLM-105 的热分析动力学、绝热诱导期以及自加速分解温度(SADT)等参数,以期对现有的 LLM-105 热安全性研究提供参考。

1 实验与仪器

差示扫描量热仪(DSC131),法国 SETARAM 公司。吹扫气与保护气均为高纯氮气,流量为 40 mL/min;密闭陶瓷坩埚,参比坩埚为空的密闭陶瓷坩埚。LLM-105 样品质量为 0.5 mg,升温速率分别为 5.0、10.0、15.0 °C/min 和 20.0 °C/min,温度范围取 50.0~500.0 °C。

2 结果与分析

2.1 DSC 数据分析

图 1 为 LLM-105 在不同升温速率下的 DSC 曲线,实验条件及结果如表 1 所示。

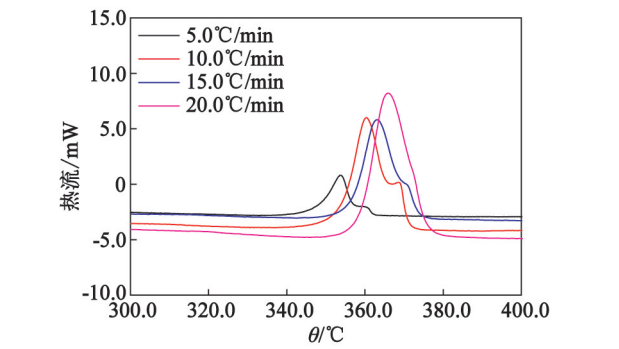


图 1 LLM-105 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of LLM-105

表 1 不同条件下 LLM-105 的实验结果

Tab. 1 Experimental results of LLM-105 under different experimental conditions

$\beta/$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\theta_o/$ $^{\circ}\text{C}$	$\theta_p/$ $^{\circ}\text{C}$	$\theta_f/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_r/$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
5.0	334.1	353.5	364.9	642.0
10.0	338.0	360.3	376.3	682.5
15.0	342.0	363.0	380.0	719.4
20.0	346.5	365.9	383.4	831.0

表 1 中, β 为升温速率; θ_o 为初始分解温度,取分解峰刚偏离基线的温度点; θ_p 为最高分解温度; θ_f 为分解完成温度; ΔH_r 为分解热。

由图 1 分析可知,随着升温速率的增加,LLM-105 的 θ_o 、 θ_p 、 θ_f 均向高温方向移动,表现出相同的变化规律。这主要是由 LLM-105 分解过程中热滞后现象所导致^[13],随着升温速率增加,LLM-105 与环境之间的热交换过程缩短,导致分解温度升高。在不同升温速率下,LLM-105 的 θ_o 为 334.1~346.5 °C, θ_p 为 353.5~365.9 °C, θ_f 为 364.9~383.4 °C,平均分解热为 718.7 J/g。

2.2 热分析动力学

利用不同升温速率条件下的 DSC 曲线来计算 LLM-105 样品的动力学参数,包括指前因子、表观活化能和反应级数等。采用 Kissinger 法^[14][式(1)]、Friedman 法^[15][式(2)]分别对 LLM-105 的 DSC 实验曲线进行分析,两种方法都是基于不同升温速率下的转化率来进行计算。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{RA}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}; \tag{1}$$

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln [Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}. \tag{2}$$

式中: β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; α 为转化率; T 为反应温度, K ; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为活化能, kJ/mol ; R 是理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $f(\alpha)$ 为反应机理函数; T_p 为峰温, K 。

反应初期,由于噪音等环境因素的存在,易造成仪器信号的不稳定。因此,计算转化率时取 0.1 ~ 0.9 范围内的曲线数据,步长为 0.1。图 2 为采用 Kissinger 法计算得出 LLM-105 的表观活化能,为 358.2 kJ/mol。图 3 为在不对动力学函数进行假设的前提下,采用 Friedman 法得到的表观活化能随转化率变化的关系曲线。

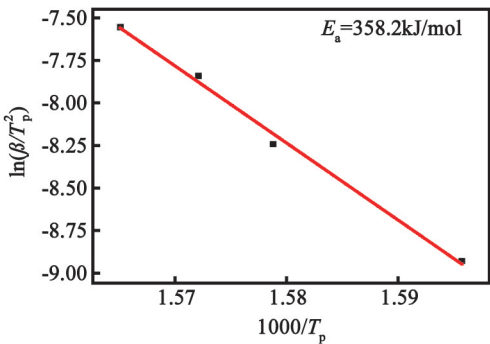


图 2 活化能拟合曲线(Kissinger 法)

Fig. 2 Activation energy fitting line (Kissinger method)

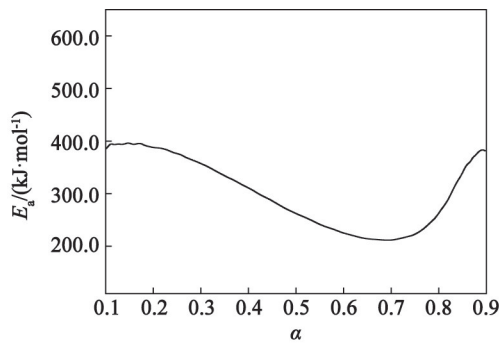


图 3 表观活化能、 $\ln[Af(\alpha)]$

与转化率之间的关系曲线(Friedman 法)

Fig. 3 Relationship between apparent activation energy, $\ln[Af(\alpha)]$ and conversion rate (Friedman method)

分析可知:LLM-105 的热分解过程较为复杂,存在两步反应;当转化率为 0.1 ~ 0.7 时,第一步反应开始并放出热量,此时第一步反应占主导地位,且随着转化率的增大,表观活化能逐渐降低;当第一步反应产生的中间产物发生分解影响第二步的放热反应时,第二步反应放出的热量逐渐增大,且转化率达到

0.7 时,其表观活化能升高,此时第二步反应的比例占主导^[16]。和过往工作相比可知^[17-18],LLM-105 的活化能比 RDX 大,表明 LLM-105 从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量比 RDX 大。因此,与 RDX 相比,LLM-105 的安全性较高。

2.3 绝热诱导期

绝热诱导期 (TMRad) 是指物质从初始状态到达最大反应速率所对应温度的时间,是衡量工业生产过程中安全事故的一个较为重要的参数^[19]。本文中,在进行绝热诱导期计算时,可把实验曲线看作是由许多基元组成的,也就是其表观活化能在 LLM-105 反应过程中是随着转化率的变化而变化的函数,并假设 LLM-105 热分解过程中产生的热量全部加热样品。在查阅相关文献^[20-23]基础上,结合 LLM-105 热分解特性,在对其进行热安全性评估时,将绝热诱导期为 2.0、4.0 h 和 8.0 h,对应的温度 θ_{D2} 、 θ_{D4} 、 θ_{D8} 设定为重要安全参数。可进一步得出 LLM-105 的绝热温度历程,如图 4 所示。

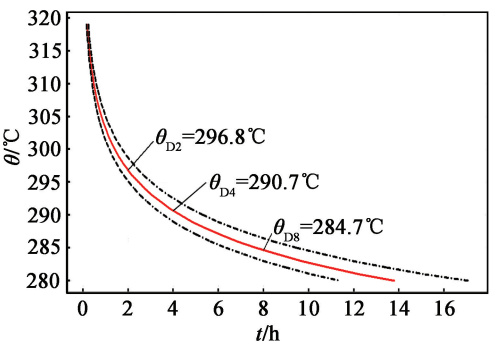


图 4 LLM-105 在不同诱导期下的绝热温度历程

Fig. 4 Adiabatic temperature history of LLM-105 at different induction periods

由于在进行绝热诱导期计算时,所用的数据来自不同升温速率条件下的 DSC 实验曲线,每条曲线的放热量不同,故其放热量存在一个范围,如 2.1 节。由图 4 分析可知:当 LLM-105 的起始温度高于 θ_{D2} 时,曲线斜率趋于增大,说明绝热诱导期在高温时受温度的影响较小;若当起始温度低于 θ_{D8} 时,曲线斜率较小,说明其绝热诱导期在低温时受温度的影响较大。LLM-105 的 θ_{D8} 为 284.7 $^{\circ}\text{C}$,远低于 2.1 节中 LLM-105 的初始分解温度(升温速率为 5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,初始分解温度为 334.1 $^{\circ}\text{C}$)。

上述分析可知,在 LLM-105 储存过程中,若温度低于初始分解温度,如是 θ_{D8} ,会发生缓慢热分解,在产生的热量无法扩散情况下,会逐渐积累,致使 LLM-105 发生爆炸。因此,对 LLM-105 热安全性来说, θ_{D8} 比初始分解温度更具有实际参考意义。在此

基础上,再通过软件模拟计算得出 LLM-105 的绝热温度历程,如图 5 所示。LLM-105 的热分解经过约 8.0 h 之后达到最大反应速率,反应失控,致使发生爆炸。在 296.8 和 284.7 °C 的范围内,如果进一步升高 LLM-105 的初始分解温度,其绝热诱导期逐渐降低,当温度为 284.7、290.7 和 296.8 °C 时,LLM-105 达到最大反应速率的时间分别为 8.0、4.0 和 2.0 h。说明热失控的反应时间随着温度的升高迅速减小,危险性进一步增大。因此,在 LLM-105 存放过程中,应尽量避免使其处于绝热环境或者大质量的堆积,以防止热量无法散出,在其内部形成绝热环境,发生热爆炸。为安全起见,应保持 LLM-105 的储存环境通风,并将其绝热诱导期作为重要安全参数。

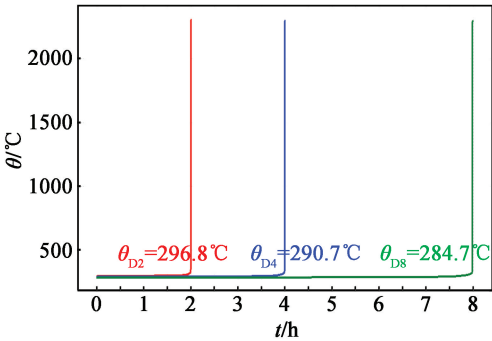


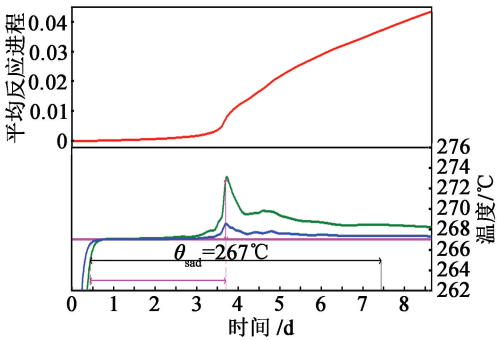
图 5 LLM-105 在不同诱导期下的绝热温度模拟历程

Fig. 5 Adiabatic temperature simulation of LLM-105 at different induction periods

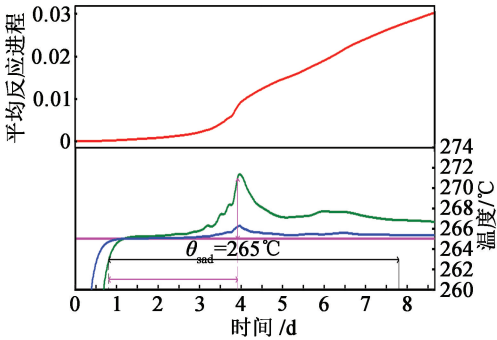
2.4 自加速分解温度

利用 2.1 节所得到的 DSC 实验曲线及动力学参数,计算 LLM-105 不同包装质量下的自加速分解温度 θ_{sad} ^[24-26]。如图 6 所示,绿线、蓝线、粉线分别为样品中心温度、表面温度及外部环境温度的变化曲线,此时样品的储存环境温度为 -2 °C。 θ_{sad} 是指实际包装物品在 7 d 内发生自加速分解的最低环境温度,可表示包装物的热安全特性。其不仅与反应物的物理化学性质有关,还与包装质量以及包装材料有关。因此,在含能材料和危化品等材料的热危险性评估及储存、运输过程中, θ_{sad} 具有重要的参考意义。

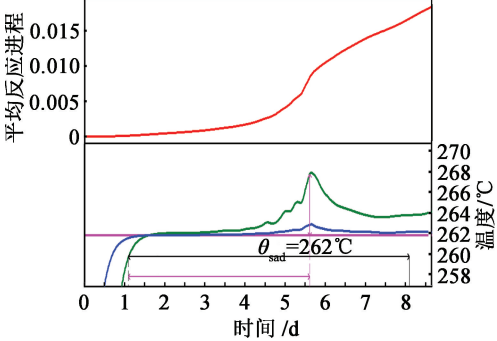
当质量分别取 5.0、15.0、25.0、50.0 kg 时,所获得的 LLM-105 在 7 d 内发生自加速分解的温度分别为 267.0、265.0、262.0、259.0 °C;并分别在 3.27、6.99、6.82、6.56d 时,中心温度较此时环境温度高 6 °C,这与文献[18-19]中 RDX 的分析结论一致。表明随着包装质量的增大,单位面积与环境的散热



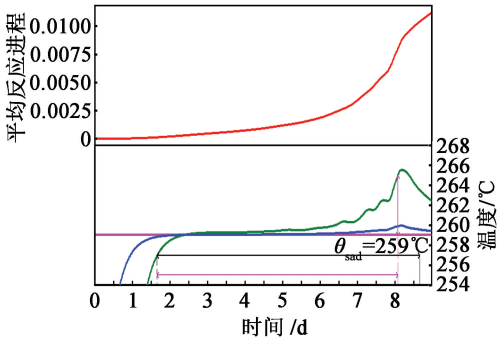
(a) 5.0 kg



(b) 15.0 kg



(c) 25.0 kg



(d) 50.0 kg

图 6 LLM-105 的自加速分解温度计算结果

Fig. 6 Calculation results of self-accelerated decomposition temperature of LLM-105

面积就越小,产生的热量难以交换到外界环境中,容易出现热积累,自加速分解温度逐渐降低,其安全性

也随之降低。因此,在实际应用中,应尽量采取小质量包装,并保证良好的通风环境,以确保生产、运输以及储存过程的安全。通过这种计算方法可以快速确定 θ_{sad} , 避免了在此类大规模实验上的耗时和较高的费用。

3 结论

1) LLM-105 的 DSC 实验得出的 θ_o 、 θ_p 、 θ_f 均随着升温速率的增大向高温方向移动,其 θ_o 、 θ_p 、 θ_f 分别为 334.1 ~ 346.5 °C、353.5 ~ 365.9 °C、364.9 ~ 383.4 °C,平均分解热为 718.7 J/g。

2) 采用 Kissinger 法对 LLM-105 的 DSC 实验数据进行计算,其表观活化能为 358.2 kJ/mol。通过 Friedman 法分析可知,LLM-105 的热分解过程较为复杂,在不同转化过程中具有不同反应。

3) LLM-105 达到最大反应速率的时间为 8.0、4.0 和 2.0 h 时,其绝热温度分别为 284.7、290.7 °C 和 296.8 °C,热失控反应时间随温度的升高而迅速减小。随着 LLM-105 包装质量(5、15、25、50 kg)的增大,产生的热量难以交换到外界环境中。因此,在存放过程中,应尽量避免使其处于绝热环境或者大质量堆积,以防止在其内部形成绝热环境而发生热积累。

参 考 文 献

[1] 何志伟,王洋,刘锋,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物基 PBX 的热安全性研究[J]. 火炸药学报, 2020,43(2):173-179.
HE Z W, WANG Y, LUI F, et al. Thermal safety of 2, 6-diamino-3,5- dinitropyridine-1-oxide based PBX[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43 (2): 173-179.

[2] 马丛明,刘祖亮,许晓娟,等. 吡嗪类含能化合物的合成研究进展[J]. 有机化学,2014,34(7):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(7):1288-1299.

[3] 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.

[4] 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的分子动力学模拟[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 didderent temperature[J]. Journal of Chemical Industry,2017,68(3):841-847.

[5] 许亚北,谭迎新,曹卫国,等. RDX 热分解特性及 HMX 对其热稳定性的影响[J]. 含能材料,2020,28(2):157-163.
XU Y B, TAN Y X, CAO W G, et al. Thermo-decomposition performance of RDX and the effect of HMX on its thermo-stability[J]. Chinese Journal of Energytic Materials,2020,28(2):157-163.

[6] 单军辉,周小清,李洪珍,等. 诱导期法研究过饱和度对 LLM-105 成核的影响[J]. 含能材料,2020,28(9): 841-847.
SHAN J H, ZHOU X Q, LI H Z, et al. Effect of super saturation on nucleation of LLM-105 based on induction period measurement method [J]. Chinese Journal of Energytic Materials,2020,28(9):841-847.

[7] 常佩,王锡杰,胡建建,等. LLM-105 合成新方法反应热分析[J]. 化学推进剂与高分子材料,2020,18(2):33-37.
CHANG P, WANG X J, HU J J, et al. Reaction heat analysis of new method for synthesis of LLM-105 [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2020, 18 (2):33-37.

[8] PASQUINET E, NICOLAS P, ALEXANDRE F, et al. DAPO-LLM-105: improving the particle morphology and thermal stability[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2019, 44(6):785-791.

[9] 金韶华,李土娟,王雨乔,等. 重结晶 LLM-105 的热危险性分析[J]. 安全与环境学报,2019,19(3):854-861.
JIN S H, LI T J, WANG Y Q, et al. Thermal hazard analysis for LLM-105 recrystallization [J]. Journal of Safety and Environment, 2019,19(3):854-861.

[10] 王友兵,葛忠学,王伯周,等. 细颗粒 LLM-105 的制备及其热性能[J]. 含能材料,2011,19(5):523-526.
WANG Y B, GE Z X, WANG B Z, et al. Preparation and thermal properties of fine LLM-105 with different crystal form [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011,19(5):523-526.

[11] 王洋,何志伟,郭子如,等. ANPyO/NBR 的热分解动力学及热安全性研究[J]. 中国安全科学学报,2019, 29(5):62-66.
WANG Y, HE Z W, GUO Z R, et al. Thermal decomposition kinetics and thermal safety of ANPyO/NBR [J]. China Safety Science Journal,2019,29(5):62-66.

- [12] 沈瑞强,袁俊明,罗凯,等.升温加载下含 LLM-105 的 RDX 基浇注炸药热点火细观模拟[J].火炸药学报,2018,41(2):137-142.
- SHEN R Q, YUAN J M, LUO K, et al. Microscopic simulation on thermal ignition of RDX-based cast explosives containing LLM-105 under heat loading[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2018,41(2):137-142.
- [13] XU Y B, TAN Y X, CAO W G, et al. Thermal decomposition characteristics and thermal safety of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate based on microcalorimetric experiment and decoupling method [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020,124(11):5987-5998.
- [14] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57: 217-221.
- [15] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: application to a phenolic plastic[J]. Journal of Polymer Science Part C:Polymic Symposia, 1964, 6(1): 183-195.
- [16] 李陈. 基于含能材料自催化分解反应的热动力学和安全性研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2020.
- LI C. Study on thermal decomposition kinetics and safety based on autocatalytic reaction of energetic materials [D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology,2020.
- [17] YU S, TAN Y X. Research on thermal decomposition of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane based on differential scanning calorimetry [J]. Journal of Measurement Science and Instrumentation,2020,11(3):217-221.
- 于硕,谭迎新. 基于差示扫描量热实验对 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷热分解的测试研究[J]. 测试科学与仪器,2020,11(3):217-221.
- [18] 许亚北. 基于热分析动力学的 RDX 基混合炸药热安全性研究[D]. 太原:中北大学,2020.
- XU Y B. Study on thermal safety of rdx based composite explosive baswd on thermal analysis kinetics [D]. Taiyuan:North University of China,2020.
- [19] RODUIT B, FOLLY P, SARBACH A, et al. Estimation of time to maximum rate under adiabatic conditions (TMRad) using kinetics parameters derived from DSC: investigation of thermal behavior of 3-methy-4-nitrophenol[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011, 9(1): 84-96.
- [20] NIU H, CHEN S S, SHU Q H, et al. Preparation, characterization and thermal risk evaluation of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate based polymer bonded explosive[J]. Journal of Hazardous Materials,2017, 338:208-217.
- [21] IZATO YU-I, MIYAKE A. Kinetic analysis of the thermal decomposition of liquid ammonium nitrate based on thermal analysis and detailed reaction simulations[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 134(1):813-823.
- [22] WANG Q S, ROGERS W J, MANNAN M S. Thermal risk assessment and rankings for reaction hazards in process safety[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 98(1):225-233.
- [23] 王凯,王俊林,徐东,等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮自催化分解反应特性与热安全性研究[J]. 兵工学报, 2018,39(9):1727-1732.
- WANG K, WANG J L, XU D, et al. Research on autocatalytic thermal decomposition properties and thermal safety of NTO[J]. Acta Armamentarii,2018,39(9):1727-1732.
- [24] JIA M, GUO S, GAO S, et al. Thermal decomposition mechanism of diisopropyl azodicarboxylate and its thermal hazard assessment[J]. Thermochimica Acta,2020, 688:178601.
- [25] CAO C R, LIU S H, CHI J H, et al. Using thermal analysis and kinetics calculation method to assess the thermal stbility of azobisdimethylvaleronitrile[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2019,138(1):2853-2863.
- [26] 赵浪. 基于热分解动力学对 CL-20 基共晶炸药的热安全性评价研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2019.
- ZHAO L. Thermal safety evaluation of CL-20 based cocrystal explosives based on thermal decomposition kinetics[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology,2019.