

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.01.004

# 氟橡胶包覆 TANPyO 的热安全性研究<sup>\*</sup>

何志伟 葛玉强 孟 涛 汪扬文 朱文字 李远园  
安徽理工大学化学工程学院(安徽淮南,232001)

[摘 要] 为了对氟橡胶包覆的多氨基多硝基吡啶氮氧化合物的热安全性进行研究,使用氟橡胶( $F_{2311}$ ),通过溶液-悬浮-蒸馏的方法对 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(TANPyO)进行包覆处理,制得 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉。使用扫描电镜(SEM)及 X 射线衍射(XRD)仪对包覆前、后的 TANPyO 进行对比研究。使用热重和差示扫描量热(TG-DSC)分析仪对 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉的热分解行为进行研究。使用 Ozawa 法、Kissinger 法等对 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉的热分解动力学参数进行计算,而后再求得 TANPyO/ $F_{2311}$  的热点火温度  $T_{be}$ 、自加速分解温度  $T_s$ 、热爆炸临界温度  $T_{bp}$  等数据,并对半径为 1 m 的球状 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉在不同超临界环境温度下的延滞期进行计算。实验及计算结果表明:作为一种典型的多氨基多硝基吡啶氮氧类化合物,TANPyO 经氟橡胶包覆后, $T_{be}$  为 575.54 K,  $T_s$  为 566.07 K,  $T_{bp}$  为 614.03 K,热安全性高,具有较好的耐热性能。

[关键词] 热力学;热安全性;爆炸延滞期;临界温度

[分类号] TQ560

## Thermal Safety of Fluoroelastomer Coated TANPyO

HE Zhiwei, GE Yuqiang, MENG Tao, WANG Yangwen, ZHU Wenyu, LI Yuanyuan  
School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

[ABSTRACT] In order to study the thermal safety of polyamino-polynitropyridine oxynitride compounds coated by fluoroelastomer, 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine 1-oxide (TANPyO) coated by fluoroelastomer ( $F_{2311}$ ) was prepared by solution-suspension-distillation method. TANPyO/ $F_{2311}$  molding powder was obtained. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize and compare the TANPyO before and after the coating. Thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TG-DSC) analyzer was used to study the thermal decomposition behavior of TANPyO/ $F_{2311}$ . Ozawa method, Kissinger method and other methods were used to calculate the thermal decomposition kinetic parameters of TANPyO/ $F_{2311}$ . Then, the data of self-heating fire temperature  $T_{be}$ , accelerated decomposition temperature  $T_s$  and thermal explosion critical temperature  $T_{bp}$  were solved. And the demurrage time of spherical TANPyO coated by  $F_{2311}$  with a radius of 1 m was calculated under different supercritical ambient temperatures. Test and calculation results show that, as a typical polyamino-polynitropyridine nitroxide compound,  $T_{be}$ ,  $T_s$  and  $T_{bp}$  of TANPyO coated by  $F_{2311}$  are 575.54 K, 566.07 K and 614.03 K, respectively. TANPyO/ $F_{2311}$  has high thermal safety and good heat resistance.

[KEYWORDS] thermodynamics; thermal safety; time to ignition; critical temperature

## 引言

多氨基多硝基吡啶氮氧化合物是近些年来发展较为迅速的一类新型高能密度含能材料<sup>[1]</sup>。而作为一种典型的多氨基多硝基吡啶氮氧化合物,2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(TANPyO)因具

有良好的热安定性、低感度以及较好的爆炸效果等综合性能,成为了国内外研究者广泛关注的含能材料之一<sup>[2-3]</sup>。TANPyO的综合能力能够达到对耐热炸药的要求,可以作为一种新型耐热炸药代替2,6-双苦氨基-3,5-二硝基吡啶及六硝基芪(HNS)等耐热炸药<sup>[4]</sup>。此外,在军用低易损炸药、深井石油射孔弹等相关领域,TANPyO也有着较大的应用潜

<sup>\*</sup> 收稿日期:2021-06-16  
基金项目:国家自然科学基金项目(51404006)  
第一作者:何志伟(1979 - ),男,副教授,硕导,主要从事含能材料配方的研究。E-mail:751601138@qq.com

力<sup>[5]</sup>。

TANPyO 的合成路线最先由国外学者提出<sup>[6]</sup>,以 2,6-二硝基吡啶为基础,通过氧化和硝化反应制得。随后,国内学者对其合成及应用有了深入研究。王琮等<sup>[7]</sup>合成了多硝基吡啶类化合物,提出该化合物能够广泛应用于低易损发射药和钝感推进剂及相关领域。Cheng 等<sup>[8]</sup>对 TANPyO 含能钾盐的合成、热分解行为及其对高氯酸铵(AP)的热分解催化作用进行了研究。Chai 等<sup>[9]</sup>建议将 TANPyO 作为超深油气和海洋油井开发的耐热炸药。文献[10-13]表明:TANPyO 具有较为良好的化学稳定性及热安全性,其构成的含能配合物的机械感度会有所降低,而且对 AP 热分解的催化作用效果显著。上述研究以 TANPyO 的含能配合物合成为主,仅仅分析其热分解机制及一些催化作用,但对 TANPyO 的热安全性这方面研究提及很少。

另外,由于成型性差,TANPyO 往往在进行药柱压缩时产生片状断层,从而出现药柱断裂的现象。为了解决上述问题,可在其中加入适量的氟橡胶( $F_{2311}$ )作为黏结剂,以制成 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉。同时, $F_{2311}$  包覆后的 TANPyO 也能在一定程度上降低机械感度<sup>[14]</sup>。

基于此,从对 TANPyO 的热安全性的研究出发,制备出  $F_{2311}$  包覆的 TANPyO,即 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉。对 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉的热安全性进行初步评价,可以为探究氟橡胶包覆的多氨基多硝基吡啶氮氧类化合物在耐热炸药领域的应用提供有效参考。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂及样品制备

实验试剂:TANPyO,实验室中利用 VNS 胺化反应制备并重结晶提纯制成,桔红色颗粒状粉末,密度  $1.876 \text{ g/cm}^3$ ,结构见图 1<sup>[15]</sup>;  $F_{2311}$ ,乳白色半透明固体,由三氟氯乙烯与偏氟乙烯共聚反应制成。

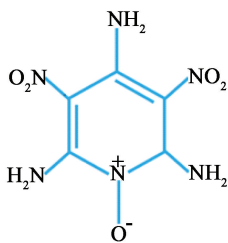


图 1 TANPyO 结构式

Fig. 1 Molecular formula of TANPyO

样品制备:将共聚反应制成的  $F_{2311}$  加入并溶解在乙酸乙酯溶剂中;再使用溶液-悬浮-蒸馏法与 TANPyO 制成 TANPyO/ $F_{2311}$  造型粉。其中, $F_{2311}$  占 TANPyO 质量的 5%。

### 1.2 实验仪器及条件

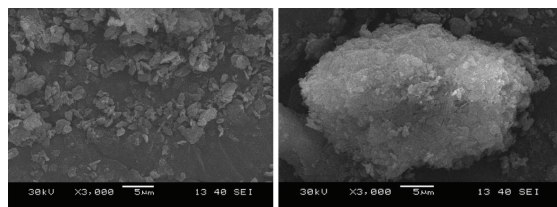
实验仪器:扫描电子显微镜,日本电子株式会社;X 射线衍射(XRD)仪,日本理学公司;TG-DSC 分析仪,瑞士 Mettler Toledo 公司。

实验条件:敞开式氧化铝坩埚, $N_2$  动态气氛,气体流速  $30 \text{ mL/min}$ ;升温速率  $\beta$  分别为  $5$ 、 $10$ 、 $15 \text{ K/min}$  和  $20 \text{ K/min}$ ;温度区间为  $303.15 \sim 773.15 \text{ K}$ 。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 扫描电镜分析

使用扫描电镜(SEM)观察  $F_{2311}$  包覆前、后的 TANPyO 样品的微观状态,如图 2 所示。



(a) TANPyO

(b) TANPyO/ $F_{2311}$

图 2 样品的电镜照片

Fig. 2 SEM photos of samples

由图 2 不难看出,未被  $F_{2311}$  包覆的 TANPyO 样品颗粒较粗糙,外形不规则,多呈块状结构,也有部分为片状结构; $F_{2311}$  包覆后的 TANPyO 样品表面变得较光滑,TANPyO 在黏结剂作用下团聚,而后显著变大,团聚后的 TANPyO/ $F_{2311}$  颗粒多呈现椭球状。经由  $F_{2311}$  包覆后的 TANPyO 样品较包覆前颗粒的粒度显著增加。由于包覆使用的  $F_{2311}$  为橡胶类黏结剂,其附着在 TANPyO 样品表面,减小了 TANPyO 分子间的接触,同时也一定程度上缓冲了外界的机械作用,有利于提高含能材料的安全性能。

### 2.2 XRD 图谱分析

用 XRD 分别对 TANPyO 及 TANPyO/ $F_{2311}$  晶体结构进行了表征。测量方法为步进式,步进角为  $0.03^\circ$ ,衍射角  $5^\circ \sim 50^\circ$ ,管电流  $30 \text{ mA}$ ,管电压  $40 \text{ kV}$ 。测试曲线如图 3 所示。

在衍射角  $12^\circ \sim 30^\circ$  范围内,TANPyO 和 TANPyO/ $F_{2311}$  的衍射峰强度较强,即在这一点上的衍射现象明显。当衍射角大于  $30^\circ$  时,TANPyO 与 ANPyO/ $F_{2311}$  的 XRD 图谱衍射峰强度急剧减小,几近消失,

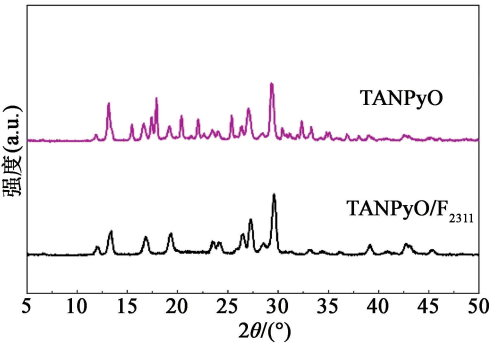


图3 TANPyO 及 TANPyO/F<sub>2311</sub> 的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD pattern of TANPyO and TANPyO/F<sub>2311</sub>

且衍射峰变宽。二者在测试区间内的XRD图的峰值位置和强度几乎相同,侧面体现出 F<sub>2311</sub> 的包覆过程只是物理过程,不会改变 TANPyO 的分子结构,也不会使 TANPyO 的化学性质发生改变。

2.3 比热容和导热系数

TANPyO/F<sub>2311</sub> 造型粉的比热容

$$c_V = \frac{3}{2} \cdot \frac{R(a+b+c+d)}{M} \cdot \left[ 1 + \frac{2c^2}{(4a+b)(a+b+c+d)} - \frac{2ac^2}{(4a+b)(a+b+c+d)^2} \right]; \tag{1}$$
$$c_p = 0.8c_V. \tag{2}$$

式中: $c_V$  为等容比热容, J/(g · K);  $c_p$  为等压比热容, J/(g · K);  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  分别为 TANPyO 分子式中 C、H、O 和 N 原子数,分别为 5、6、5 和 6;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J/(K · mol);  $M$  为摩尔质量, g/mol。

将 TANPyO/F<sub>2311</sub> 造型粉的  $M = 230$  g/mol 代入式(1) ~ 式(2)中,计算得  $c_p = 0.931$  J/(g · K)。

TANPyO/F<sub>2311</sub> 的导热系数

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

式中: $\rho$  为密度,实验测得为 1.876 g/cm<sup>3</sup>;  $T_m$  为熔点,实验测得为 619.75 K。

计算得出, TANPyO/F<sub>2311</sub> 的导热系数为  $\lambda = 0.2283$  W/(m · K)。

2.4 热分解动力学研究

TANPyO/F<sub>2311</sub> 热分解的实验数据如表 1 ~ 表 2 所示。表 1 中,  $\alpha$  为炸药的反应深度。表 2 中,  $T_e$  为外推始点温度, K;  $T_p$  为放热峰温, K。

数据表明, TANPyO/F<sub>2311</sub> 在热分解过程中, 不存在熔融吸热的过程, 仅发现存在一个较强的放热峰。在升温速率  $\beta$  分别为 5、10、15 K/min 和 20 K/min 时, 放热峰温为 622.28、630.45、634.17 K 和 639.85

表1 TANPyO/F<sub>2311</sub> 的 TG 测试结果

Tab.1 TG test results of TANPyO/F<sub>2311</sub>

$\alpha$	$\beta/(K \cdot \min^{-1})$			
	5	10	15	20
0.3	597.96	604.94	609.56	611.28
0.4	603.36	610.32	615.02	617.56
0.5	608.17	614.43	619.87	621.37
0.6	612.78	619.32	624.78	626.46
0.7	615.12	621.25	627.15	628.85
0.8	617.28	623.54	629.75	631.39

表2 TANPyO/F<sub>2311</sub> 的 DSC 测试结果

Tab.2 DSC test results of TANPyO/F<sub>2311</sub>

参数	$\beta/(K \cdot \min^{-1})$			
	5	10	15	20
$T_e$	577.85	588.56	593.58	597.69
$T_p$	622.28	630.45	634.17	639.85

K, 加热速率越高, 放热峰温越高, 即放热速率越快。此外, 实验过程中发现, 对比未被包覆的 TANPyO, TANPyO/F<sub>2311</sub> 分解速率较慢; 当仪器的加热速率相对较高时, 会发生 TANPyO/F<sub>2311</sub> 分解速率滞后于仪器程序升温的现象; 分解物质的残余量也会有所增加。所以, 升温速率越小, 反应进行得越完全, 所剩残渣越少。

Kissinger 方程

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

Flynn-Wall-Ozawa 方程

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

式中:  $A$  为指前因子, s<sup>-1</sup>;  $R$  为气体常数, 8.314 J/(K · mol);  $E$  为活化能, kJ/mol。

计算分析得出 TANPyO/F<sub>2311</sub> 的活化能, 见表 3。对 Ozawa 方程计算所得  $E_0$  以及 Kissinger 法计算所得  $E_k$  进行比较发现, 它们的计算结果相近, 而 Ozawa 法计算得到的  $E_0$  是否稳定可以作为检验分解机理一致性的标准。因此, 在该区域内进行物质的热分解<sup>[16]</sup>机理的研究是可靠的。

Satava-Sestak 方程

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

Universal Integral 方程

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

表 3 Ozawa 方程与 Kissinger 方程计算得到的活化能

Tab. 3 Activation energy calculated by Ozawa equation and Kissinger equation

$\alpha$	$E_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_K/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.3	290.72	288.54
0.4	283.50	
0.5	298.09	
0.6	293.98	
0.7	292.87	
0.8	285.65	
平均值	290.81	

MacCallum-Tanner 方程

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE}{\beta R} - 0.483E^{0.4357} - \frac{0.449 + 0.217E}{0.001T} \quad (8)$$

将常用的动力学机理函数及不同升温速率下的  $\alpha$ - $T$  数据分别代入式(6) ~ 式(8)<sup>[17-18]</sup>中计算后,可以得到 TANPyO/F<sub>2311</sub>热分解反应的动力学参数,如表 4 所示。

表 4 TANPyO/F<sub>2311</sub>放热分解过程的动力学参数  
Tab. 4 Kinetic parameters of TANPyO/F<sub>2311</sub> during exothermic decomposition process

$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	公式	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	$r$
5	(6)	272.67	18.98	0.992
	(7)	275.79	20.03	0.997
	(8)	270.73	20.85	0.998
10	(6)	286.48	20.16	0.992
	(7)	288.08	21.07	0.997
	(8)	285.77	22.51	0.998
15	(6)	273.52	19.07	0.994
	(7)	271.64	19.84	0.995
	(8)	271.56	20.92	0.998
20	(6)	279.93	19.57	0.993
	(7)	283.76	20.65	0.997
	(8)	277.91	21.55	0.998
平均值		278.15	20.43	

表 4 和表 3 的活化能  $E$  基本一致,由此可确定 TANPyO/F<sub>2311</sub>放热分解的动力学机理函数微分式为

$$f(\alpha) = \frac{3}{2}(1 + \alpha)^{\frac{2}{3}}[(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1} \quad (9)$$

将 TANPyO/F<sub>2311</sub>的  $E = 278.15 \text{ kJ/mol}$ 、 $A = 10^{20.43} \text{ s}^{-1}$ 代入式(10)<sup>[19]</sup>:

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

得到ANPyO/F<sub>2311</sub>热分解放热过程的动力学机理方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{20.43}}{\beta} e^{\frac{-3.346 \times 10^4}{T}} \times \frac{3}{2}(1 + \alpha)^{\frac{2}{3}}[(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1} \quad (11)$$

2.5 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: $T_{pi}$ 为放热峰温,K; $T_{ei}$ 为外推始点温度,K; $T_{p0}$ 为当 $\beta \rightarrow 0$ 时对应的放热峰温,K; $T_{e0}$ 为当 $\beta \rightarrow 0$ 时对应的外推始点温度,K; $E_0$ 是通过 Ozawa 法计算而得出的活化能(见表 3),kJ/mol; $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 和  $\eta_3$ 为系数; $\beta_i$ 为加热速率,K/min; $T_{be}$ 为热点火温度,K; $T_{bp}$ 为热爆炸临界温度,K。

TANPyO/F<sub>2311</sub>的  $T_{e0} = 566.07 \text{ K}$ ,同时还可以得到该物质的  $T_{p0} = 603.25 \text{ K}$ 。在此过程中,该物质的自加速分解温度  $T_s$  可以等同于以  $\beta \rightarrow 0$  的条件下的  $T_{e0}$ ,即  $T_s = T_{e0} = 566.07 \text{ K}$ 。将数据代入式(13)<sup>[20]</sup>,即计算得到 TANPyO/F<sub>2311</sub>的  $T_{be} = 575.54 \text{ K}$ 和  $T_{bp} = 614.03 \text{ K}$ 。

2.6 超临界环境温度和热爆炸延滞期

绝热至爆时间是一个用来对含能材料的热安全性进行评价的重要指标。发生热爆炸时,含能材料发生化学放热,该化学放热系统大多数情况下属于超临界化学放热系统。为了更好地说明在边缘超临界的化学放热系统中 TANPyO/F<sub>2311</sub>的热爆炸延滞期和超临界环境温度的关系<sup>[21-22]</sup>,理论理想状态下,设样品为特征尺寸(半径) $x = 1 \text{ m}$ 的球形<sup>[23]</sup>,周围充满气体。使用加热环境气体的方法使该球形样品在 1 s 内发生热点火。在此条件下,根据 Lambert W 函数可得出的超临界环境温度  $T_a$  与热爆炸延滞期  $t_i$  的关系式,由其得出的结果见表 5。

$$\frac{x^2 Q E \rho A e^{-\frac{E}{RT_a}}}{\lambda R T_a^2} = \delta_{cr} \left\{ \left[ \frac{x^2 M_c \rho c_p}{\lambda \delta_{cr} (M_c + 1)^2 t_i} \right]^2 + 1 \right\} \quad (14)$$

$$T_a = \frac{-E}{2RL^{-1} \left[ -\frac{1}{2\sqrt{x^2 R Q \rho A}} + \frac{E \rho (c_p x M_c)^2}{R Q A \lambda \delta_{cr} (M_c^2 + 1)^2} \cdot \frac{1}{t_i^2} \right]} \quad (15)$$



表 5 TANPyO/F<sub>2311</sub> 在不同超临界环境温度下的延滞期

Tab. 5 Delay period of TANPyO/F<sub>2311</sub> at different supercritical ambient temperatures

<i>T<sub>a</sub></i> /K	<i>t<sub>i</sub></i> /s
658.021	0.1
640.963	0.2
632.383	0.3
627.231	0.4
623.897	0.5
621.624	0.6
620.028	0.7
618.869	0.8
617.989	0.9
617.326	1.0

式中: $Q$  为样品反应热,775.5 J/g; $M_c$  为比例常数,1.32; $\delta_{cr}$  为热爆炸的界限准数,3.322; $L$  为 Lambert W 函数, $L$  的下标 -1 是 Lambert W 函数的参量。

3 结论

- 1) 氟橡胶包覆对 TANPyO 的分子结构无影响。氟橡胶包覆的多氨基多硝基吡啶氮氧化物造型粉 TANPyO/F<sub>2311</sub> 的热分解没有熔融吸热过程,仅有一个放热过程,且该过程中分解温度较高。结果表明:氟橡胶包覆的多氨基多硝基吡啶氮氧化物造型粉 TANPyO/F<sub>2311</sub> 有较强的热稳定性。
- 2) 氟橡胶包覆的多氨基多硝基吡啶氮氧化物造型粉 TANPyO/F<sub>2311</sub> 的热点火温度  $T_{be}$  为 575.54 K、自加速分解温度  $T_s$  为 566.07 K、热爆炸临界温度  $T_{bp}$  为 614.03 K。
- 3) 通过理想状态下 Lambert W 函数给出的超临界环境温度  $T_a$  与热爆炸延滞期  $t_i$  的关系式,计算得到 1 s 内 TANPyO/F<sub>2311</sub> 在不同超临界环境温度下的延滞期,为氟橡胶包覆多氨基多硝基吡啶氮氧化合物的热安全性分析提供理论依据。

参 考 文 献

[1] FACELLI J C, WILSON W S, MERWIN L H, et al. 15N chemical shifts in energetic materials: CP/MAS and ab initio studies of aminonitropyridines, aminonitropyrimidines, and their N-oxides [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2002,3(8):858-872.

[2] 李金山, 黄奕刚, 董海山. 多硝基吡啶及其氮氧化物

性能的理论预测[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 576-579.

LI J S, HUANG Y G, DONG H S. Theoretical prediction of properties of polynitropyridines and their N-oxide [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, 12(Suppl.): 576-579.

[3] 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.

[4] 于谦, 郭子如, 何志伟, 等. 典型工业炸药耐热性实验研究[J]. 爆破器材, 2019, 48(1): 47-51, 57.

YU Q, GUO Z R, HE Z W, et al. Experimental study on heat resistance of typical industrial explosives[J]. Explosive Materials, 2019, 48(1): 47-51, 57.

[5] 何志伟. 多氨基多硝基吡啶氮氧化物及其配方的性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.

HE Z W. Research on performance of polyamino and polynitro derivatives of pyridine and their N-oxide and formulations [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.

[6] 成健, 周新利, 乔珍, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶及其氮氧化物的氧化胺化反应[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 296-298,303.

CHENG J, ZHOU X L, QIAO Z, et al. Oxidative amination reaction of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine and its N-oxides[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(3): 296-298,303.

[7] 王琼, 李吉祯, 蔚红建, 等. 多硝基吡啶类化合物的合成及应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(5): 32-36.

WANG Q, LI J Z, WEI H J, et al. Research progress on synthesis and application of polynitropyridines energetic compounds [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2010, 8(5): 32-36.

[8] CHENG J, ZHANG R X, FU D X, et al. An energetic Pb( II ) complex of TANPyO: synthesis, thermal decomposition behavior and catalytic effect on thermal decomposition of AP [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(12): 1162-1166.

成健, 张荣仙, 付代轩, 等. TANPyOPb( II ) 含能配合物的合成, 热分解行为及其对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 含能材料, 2015, 23(12): 1162-1166.

[9] CHAI C G, TAN K Y, FAN G J, et al. Theoretical prediction of decomposition temperature of typical heat-

- resistant explosives [J]. Chemical Physics Impact, 2020, 1: 100005.
- [10] 何志伟, 颜事龙, 刘祖亮, 等. 加速量热仪研究 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的热分解[J]. 含能材料, 2015, 23(5): 415-419.
- HE Z W, YAN S L, LIU Z L, et al. Adiabatic decomposition properties of 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide by accelerating rate calorimeter[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(5): 415-419.
- [11] 刘进剑, 刘祖亮, 蔺向阳, 等. TANPyO 及其金属配合物的合成与性能[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 644-648.
- LIU J J, LIU Z L, LIN X Y, et al. Synthesis and properties of TANPyO and its metal complexes[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(5): 644-648.
- [12] 成健. 吡啶类钝感炸药的合成、表征和性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- CHENG J. Synthesis, characterization and properties of pyridine insensitive explosives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [13] WU Q, ZHU W H, XIAO H M. Pressure effects on structural, electronic, absorption, and thermodynamic properties of crystalline 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide: a DFT study [J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2013, 26(7): 589-595.
- [14] 马泽文. 高能炸药的包覆降感及安全性试验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- MA Z W. Experimental study on the desensitization and safety of high-energy explosives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [15] LICHT H H. Performance and sensitivity of explosives [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25(3): 126-132.
- [16] 郑亚峰, 南海, 席鹏, 等. 不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解活化能研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(5): 13-17.
- ZHENG Y F, NAN H, XI P, et al. Research of thermal decomposition activation energy on Al-RDX hybrid explosives with different components ratio [J]. Explosive Materials, 2015, 44(5): 13-17.
- [17] 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.
- [18] 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 and Applied Pyrolysis, 2013, 102: 89-96.
- [19] MA H X, YAN B, LI Z N, et al. Preparation, non-isothermal decomposition kinetics, heat capacity and adiabatic time-to-explosion of NTO · DNAZ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 1068-1073.
- [20] 武碧栋, 王苗, 刘淑杰, 等. HAFT · EDN 共晶的制备、晶体结构和热分解性能[J]. 火炸药学报, 2020, 43(6): 578-583.
- WU B D, WANG M, LIU S J, et al. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition performance of HAFT · EDN cocrystal [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(6): 578-583.
- [21] 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 systems[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(2): 156-159.
- [22] 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.
- [23] 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.