

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.023

磷氮协同环三磷腈阻燃剂的制备及其应用

董淑玲, 娄帅, 王红霞, 王彦林

(苏州科技大学化学与生命科学学院, 江苏苏州 215009)

摘要: 为了提高饱和聚酯及不饱和聚酯材料的阻燃性能,以六氯环三磷腈(HCCP)、烯丙胺及苯胺为主要原料,二步反应制备了一种新型磷氮协同阻燃剂烯丙胺基五苯胺基环三磷腈(ANNCTP),磷氮总含量高达33.7%。探索合成工艺,得到最优反应条件:物料比 $n(\text{HCCP}):n(\text{烯丙胺}):n(\text{苯胺})=1:1:5.1$,在60℃下反应7 h,产率最高(为89.2%)。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、热重分析表征了产物结构与目标产物一致,800℃时仍有22.5%的残余物,热稳定性良好。采用氧指数法及扫描电子显微镜测试其阻燃性能,结果表明,添加20%(质量分数,下同)ANNCTP的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的氧指数(LOI)为29%,添加10% ANNCTP的191不饱和树脂LOI为27%,皆为难燃级别,ANNCTP中磷/氮两种阻燃元素协同作用,阻燃效能良好。材料燃烧后残炭形貌致密而有微孔,主要为气相阻燃机理。

关键词: 协同阻燃;烯丙胺基五苯胺基环三磷腈;聚对苯二甲酸丁二酯;191不饱和树脂

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0131-05

Preparation and Application of Phosphorus-Nitrogen Synergistic Cyclotriphosphazene Flame Retardant

Dong Shuling, Lou Shuai, Wang Hongxia, Wang Yanlin

(School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: In order to improve the flame retardant properties of saturated polyester materials and unsaturated polyester materials, a novel phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant, allylamine pentaphenylamine cyclotriphosphazene (ANNCTP) was prepared by two-step reaction using hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP), allylamine and aniline as main materials. The total content of phosphorus and nitrogen of ANNCTP is as high as 33.7%. After exploring the synthesis process, the optimum reaction conditions were obtained: material ratio $n(\text{HCCP}):n(\text{allylamine}):n(\text{aniline})=1:1:5.1$, and the reaction time is 7 hours at 60℃. Under this condition, the yield is the highest (89.2%). By Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum and thermogravimetric characterization, it was proved that the product structure is consistent with the target product and has good thermal stability, there is still 22.5% residue at 800℃. The flame retardant properties of ANNCTP was tested by oxygen index method and scanning electron microscope. The oxygen index (LOI) of polybutylene terephthalate (PBT) added with 20% (mass fraction, the same below) ANNCTP is 29%, and the LOI of 191 unsaturated resin added with 10% ANNCTP is 27%, both of which belong to flame retardant grade. The two flame retardant elements phosphorus and nitrogen play a synergistic role, and ANNCTP has a good flame retardant effect on both PBT and 191 unsaturated resin. The microscopic morphology of the carbon residue is dense and microporous, which is mainly due to the gas phase flame retardant mechanism.

Keywords: synergistic flame retardant; allylamine pentaphenylamine cyclotriphosphazene; polybutylene terephthalate; 191 unsaturated resin

饱和聚酯材料[如聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)]因其力学性能优良、耐老化等特点,被广泛应用于汽车、建筑材料、包装材料、电子器件等生活工业领域^[1-2]。不饱和聚酯树脂(如191不饱和树脂)具有优

异力学性能和耐化学腐蚀性能,适用性广,耐冲击性好,被用于航空航天、人造大理石及玻璃钢制品等生活工作领域^[3]。但二者的易燃性极大地限制了其应用范围。因此,对易燃材料进行阻燃性能改

通信作者: 董淑玲, 实验师, 主要研究方向为多功能材料的制备与应用

收稿日期: 2022-08-05

引用格式: 董淑玲, 娄帅, 王红霞, 等. 磷氮协同环三磷腈阻燃剂的制备及其应用[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 131-135.

Dong Shuling, Lou Shuai, Wang Hongxia, et al. Preparation and application of phosphorus-nitrogen synergistic cyclotriphosphazene flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 131-135.

善,在实际应用中,具有重大意义。

添加阻燃剂对易燃材料进行共混阻燃改性,不管从制备成本还是从生产工艺方面,都具有较大优势。随着对环境的日渐重视,氮-磷系阻燃剂由于其无卤、环保、高效、低毒等优势受到广泛关注^[4]。六氯环三磷腈(HCCP)作为典型的磷氮系阻燃剂,可以通过分子设计,制备出不同取代基的无卤衍生物,不仅大大改善了HCCP遇水不稳定的缺陷,还可提高阻燃性能^[5-10]。

笔者设计制备的烯丙胺基五苯胺基环三磷腈(ANNCTP)不仅含有大量苯胺基,还具有活性基团烯丙氨基,结构新颖,阻燃元素磷氮总含量高达33.7%。苯胺基可增大阻燃剂的含碳率,且P—N协同阻燃效果更好,燃烧生成的含磷无机酸,可积累在基材表面,形成一层隔绝材料与外界环境接触的保护膜,同时还会释放出 N_2 、 NH_3 等不燃气体,降低燃烧过程中基材附近的 O_2 浓度,阻碍材料的燃烧^[11]。另外,活性基团的引入可大大增加阻燃剂与材料的相似相容性,应用范围比单纯作为添加型阻燃剂的六苯胺基环三磷腈阻燃剂^[12-13]更宽更广。可作为反应型阻燃剂与不饱和树脂、苯乙烯等聚合得到本体阻燃树脂;也可作为添加型阻燃剂用于聚酯、聚酰胺、聚氨酯等的阻燃。笔者采用ANNCTP阻燃剂将其改性PBT和191不饱和聚酯,并对改性前后材料的阻燃性能,改性后的复合材料氧指数(LOI)大大增加,燃烧级别皆由易燃变为难燃。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HCCP:工业品,购自山东蓝印化工有限公司;

烯丙胺、苯胺、过氧化环己酮:化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

四氢呋喃、环烷酸钴:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

三乙胺、乙酸乙酯:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

硫酸镁:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

PBT:工业品,仪征化纤有限公司;

氰尿酸三聚氰胺(MCA):工业品,苏州安鸿泰新材料有限公司;

191不饱和树脂:工业品,江苏瑞美塑料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum Two

型,珀金埃尔默公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom Pro型,荷兰Phenom公司;

核磁共振氢谱(^1H -NMR)仪:AVANC III-400MHz型,瑞士布鲁克公司;

热重(TG)分析仪:HTG-1型,北京恒久仪器设备有限公司;

氧指数(LOI)测定仪:HC900-2型,南京方山分析仪器厂。

1.3 阻燃剂ANNCTP的制备

在 N_2 氛围下的三口烧瓶中,加入6.95 g(0.02 mol)纯化后的HCCP、120 mL四氢呋喃、12.12 g(0.12 mol)三乙胺,搅拌使HCCP溶解,冰水冷却下,匀速滴加1.42 g(0.02 mol)烯丙胺,冰水浴反应4 h;滴加9.50 g(0.102 mol)苯胺,以 $10^\circ C$ 为阶梯式升温,直至 $60^\circ C$ 下反应7 h。而后冷却、抽滤,除去三乙胺盐酸盐,减压蒸馏除去四氢呋喃(回收利用),加水洗涤若干次,在分出的有机相中加入乙酸乙酯(20 mL),干燥后抽滤,滤液减压蒸馏后得淡黄色液体ANNCTP产品。产率为89.2%,闪点(开口杯): $(187 \pm 5)^\circ C$,结构如图1所示。

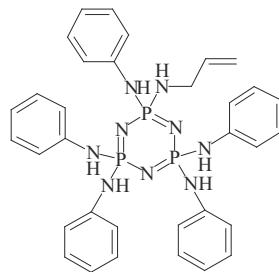


图1 ANNCTP化学结构

1.4 PBT/ANNCTP阻燃复合材料的制备

将产品ANNCTP单独添加、与MCA复配后添加入PBT,按照一定的比例混合均匀,用微型挤出机在 $220^\circ C$ 下挤出规格统一的样条(尺寸为长15 cm,直径为3 mm),即制备出阻燃试样PBT/ANNCTP复合材料,以备阻燃性能测试。

1.5 不饱和树脂/ANNCTP阻燃复合材料的制备

将产品ANNCTP与191不饱和树脂、引发剂过氧化环己酮和促进剂环烷酸钴按照一定的配比混合均匀,超声去除气泡后,倒入铺有玻璃丝布的模具中,固化一定时间后,制成长15 cm、宽0.7 cm、厚0.3 cm的改性树脂样条,即制备出阻燃试样不饱和树脂/ANNCTP复合材料,以备阻燃性能测试。

1.6 测试与表征

采用FTIR表征产物的化学结构,溴化钾压片法1%比例压制成片,范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;

采用 $^1\text{H-NMR}$ 仪进一步分析产物结构,溶剂选用氘代二甲基亚砜;

采用TG分析仪测试产品的失重行为,以升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C ,分析其热稳定性;

LOI测试按照GB/T-2406-2008进行测试;

采用SEM观察阻燃产品燃烧后的残炭形貌,导电胶固定样品试样,以便观察。

2 结果与讨论

2.1 ANNCTP的合成工艺条件

(1) 物料比对产率的影响。

N_2 氛围下,以四氢呋喃为溶剂,在 60°C 回流反应7 h,控制HCCP与烯丙胺的物质的量比为1:1,考察苯胺与HCCP的物质的量的比(r)对ANNCTP产率的影响,见表1。

表1 r 对ANNCTP产率的影响

项目	r				
	5.0	5.1	5.2	5.3	5.4
产率/%	84.5	89.2	89.5	89.9	90.1

由表1可知,当 r 为5.1时,此时产率为89.2%,随着 r 的增加产率虽略有提高,但幅度不大,这是因为苯胺基的不断取代,增大了空间位阻,取代越加困难。且随着苯胺加入量的增多,产物提纯难度亦会增大,影响纯度。综合考虑, $r=5.1$ 最合适,即反应的最佳配比为 $n(\text{HCCP}):n(\text{烯丙胺}):n(\text{苯胺})=1:1:5.1$ 。

(2) 反应时间对产率的影响。

参照本课题组研究基础,第一步反应条件为HCCP与等摩尔量的烯丙胺冰水浴下反应4 h^[14]。以下主要探讨第二步反应(即烯丙胺基五氯环三磷腈与苯胺的反应)时间对产率的影响,物料比 $n(\text{HCCP}):n(\text{烯丙胺}):n(\text{苯胺})=1:1:5.1$,四氢呋喃为溶剂,在 60°C 下反应,产物ANNCTP的产率随反应时间(t)的变化见表2。

表2 t 对ANNCTP产率的影响

项目	t/h				
	5	6	7	8	9
产率/%	84.5	87.2	89.2	89.7	90.1

由表2可知,ANNCTP产率随反应时间增加而升高,当 $t=7\text{ h}$,产率可达89.2%,随着反应时间的继续增加,产率提高幅度不大,且反应体系颜色开始

逐渐变深,目标产物较难提纯,影响纯度,故选择7 h为最适反应时间。

(3) 反应温度对产率的影响。

以四氢呋喃为溶剂,物料比 $n(\text{HCCP}):n(\text{烯丙胺}):n(\text{苯胺})=1:1:5.1$, N_2 氛围下,探讨第二步反应的温度(T)对产率的影响(反应时长为7 h),见表3。

表3 T 对ANNCTP产率的影响

项目	$T/^\circ\text{C}$			
	40	50	60	65
产率/%	80.7	84.8	89.2	89.4

由表3可以看出,随着反应温度 T 的升高,产率会逐渐增加,当 T 保持在 60°C 下时,产率达到89.2%;当 $T>60^\circ\text{C}$ 时,产率递增较缓,从能耗考虑,设置 60°C 为最佳的反应温度。整个反应体系在较低温度下即可达到较高的产率,一定程度上降低了工业生产成本,更有利于该阻燃剂的工业生产应用。

2.2 ANNCTP的结构性能分析

图2为产物的红外表征谱图, $3\,225\text{ cm}^{-1}$ 为胺基N-H键的伸缩振动吸收峰; $1\,609\text{ cm}^{-1}$, $1\,489\text{ cm}^{-1}$ 为苯环上的骨架变形振动吸收峰;而 $3\,089\text{ cm}^{-1}$ 为苯环上C—H键伸缩振动峰; $1\,251.2\text{ cm}^{-1}$ 为P=N的特征吸收峰; $1\,106\text{ cm}^{-1}$ 为P—O—C吸收峰; 875.5 cm^{-1} 为P-N的吸收峰; $1\,715.2\text{ cm}^{-1}$ 为烯丙胺基上C=C双键的伸缩振动峰。这说明产物ANNCTP的成功制备。

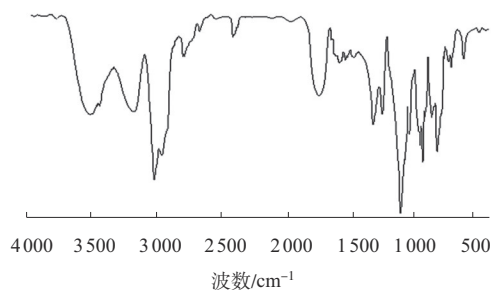


图2 ANNCTP的FTIR谱图

图3为产物ANNCTP的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图3可知, $\delta 1.33$, $\delta 4.94$ - 5.13 及 $\delta 5.88$ - 6.01 处的化学位移分别归因于烯丙胺基上仲胺基氢峰、双键—CH₂氢峰、双键—CH—的氢峰; $\delta 3.30$ 为ph—NH上氨基氢的化学位移; $\delta 6.50$ - 6.69 、 $\delta 6.90$ - 7.03 处为ph-H特征质子的化学位移。

图4为产物ANNCTP的TG曲线图。氮气环境下,ANNCTP在 295°C 时开始失重,到终止温度 800°C 时仍有22.5%的残余物,说明该磷腈衍生物具

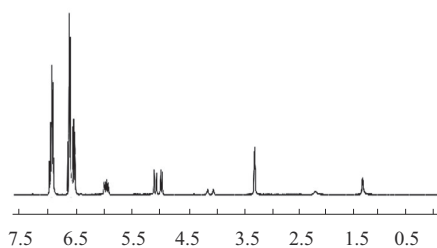


图3 ANNCTP的核磁共振图谱

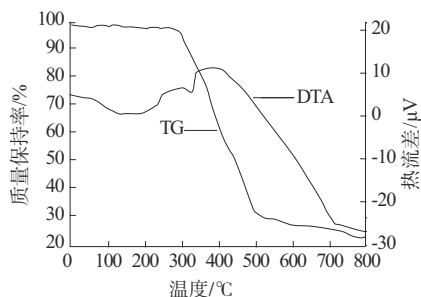


图4 ANNCTP的热重分析图

有较好的耐热性,一方面是因磷氮杂环的结构稳定性,另外不饱和双键的引入,可使产物在受热时发生双键聚合反应,交联结构进一步增大了产品结构的稳定性^[15]。

2.3 产物 ANNCTP 的阻燃应用研究

(1) PBT/ANNCTP 复合材料的阻燃分析。

按照 GB/T2406.1-2008 测试 PBT/ANNCTP 复合材料的 LOI,结果见表4。

由表4可看出,PBT/ANNCTP 复合材料的 LOI

表4 ANNCTP 和 MCA 复配改性 PBT 的 LOI 测试结果

ANNCTP 质量 分数/%	MCA 质量 分数/%	LOI/%	滴落情况	成炭性
0	0	21	快	不成炭
10	0	25	缓	不成炭
20	0	29	无	成炭
25	0	34	无	成炭
0	20	22	缓	不成炭
8	12	26	无	成炭
10	10	29	无	成炭
12.5	12.5	32	无	成炭

随着 ANNCTP 在 PBT 中的添加量的增大逐渐增大,质量分数为 20% 时,改性后的 PBT 样条即可达难燃材料级别(LOI 为 29%),且燃烧过程中成炭速度快,无熔融滴落现象,可判断所合成的 ANNCTP 材料对 PBT 阻燃效果明显。MCA 本身亦是卤阻燃剂,当仅添加 MCA 到 PBT,质量分数为 20% 时,基材易燃。当 ANNCTP 与 MCA 以 1:1 比例复配改性 PBT,添加总质量分数为 25% 时,其 LOI 达 32%,虽然略低于仅添加产物 ANNCTP 25% 时(LOI 为 34%),但阻燃效果类似,可见 MCA 的加入可以大大降低基材的阻燃成本。

(2) 不饱和树脂/ANNCTP 复合材料的阻燃性分析。

将产物 ANNCTP 作为反应型阻燃剂应用于 191 不饱和树脂,测试阻燃试样不饱和树脂复合材料的 LOI,结果见表5。

表5 ANNCTP 填充不饱和树脂 LOI 测试结果

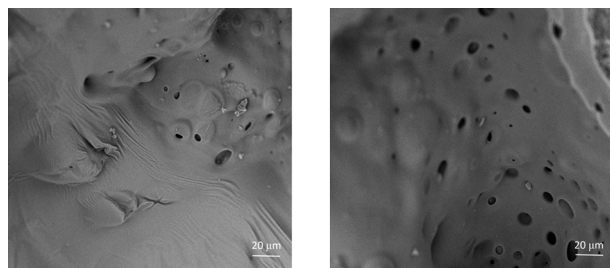
191 不饱和树脂 质量分数/%	过氧化甲乙酮 质量分数/%	环烷酸钴质量 分数/%	ANNCTP		LOI/%	滴落情况	成炭性
			添加量/g	质量分数/%			
96	2.5	1.5	0	0	18	快	不成炭
86	2.5	1.5	3.5	10	23	缓	不成炭
81	2.5	1.5	5.6	15	27	无	成炭
76	2.5	1.5	7.9	20	30	无	成炭
71	2.5	1.5	10.5	25	32	无	成炭

在未添加阻燃剂 ANNCTP 的时候,不饱和树脂的 LOI 仅为 18%,遇火即燃,当添加产物 ANNCTP 达到阻燃复合试样质量的 15% 时,改性树脂样条的 LOI 可以达到 27%,属于难燃级别;而当阻燃剂的添加质量分数为 20% 时,其 LOI 达到 30% 以上,且所合成的产物含有活性基团,与不饱和树脂有较好的相容性。综上所述,这说明合成的磷腈类衍生物在不饱和树脂中的应用,起到了很好的阻燃效果。

(3) 炭层的微观形貌。

将样条燃烧后的炭渣做 SEM 表征,进一步了解其微观形貌,并分析其阻燃机理。图 5 为 PBT/

ANNCTP 复合材料和不饱和树脂/ANNCTP 复合材料燃烧后炭渣的 SEM 照片。



(a)

(b)

a—PBT/ANNCTP(20%)复合材料;b—不饱和树脂/ANNCTP(20%)复合材料

图5 样条燃烧后的炭渣形貌

由图5可看出,两种复合材料的燃烧炭层紧密致密,内层有气孔存在。炭层致密可有效阻断热量的传递,并隔绝空气。气孔是因为ANNCTP燃烧由内散发出的不燃性气体,可稀释基材附近的 O_2 浓度,进一步阻碍材料的燃烧,为气相阻燃作用,图5b中炭渣形貌中气孔分布更加均匀,侧面反映了阻燃剂ANNCTP与不饱和树脂之间相容性更好。

3 结论

(1)通过探索比较物料比、反应时间与反应温度对产物产率的影响,确定了最优反应条件:物料比 n (六氯磷腈): n (烯丙胺): n (苯胺)=1:1:5.1,反应温度为 60°C ,反应7 h,产率最高(为89.2%)。

(2) FTIR和 $^1\text{H-NMR}$ 的曲线结果表明,合成产物ANNCTP与目标产物结构一致;TG分析曲线表明,ANNCTP的分解温度为 295°C , 800°C 时残炭率仍为23%,具有较高的热稳定性。

(3)采用垂直燃烧法测试PBT/ANNCTP复合材料和饱和树脂/ANNCTP复合材料的阻燃性能,结果表明ANNCTP对PBT和不饱和树脂皆有较佳的阻燃效果。燃烧后的炭渣SEM照片显示出致密微孔结构,可阻止热量及氧气的传递,保护内部材料免于进一步燃烧。

参考文献

- [1] 刘伟,曹冰.无卤阻燃PBT的研究进展及其在汽车部件中的应用[J].合成树脂及塑料,2021,38(5):80-82.
Liu Wei, Cao Bing. Research progress of halogen-free flame retardant PBT and its application in automobile parts[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(5):80-82.
- [2] 张友强,王旭华,王宝生,等.无卤阻燃增强增韧PBT研制[J].工程塑料应用,2020,48(8):51-55.
Zhang Youqiang, Wang Xuhua, Wang Baosheng, et al. Development of halogen-free flame-retardant reinforced and toughened PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):51-55.
- [3] 陈国辉,周立生,李冬,等.磷腈阻燃剂对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响[J].工程塑料应用,2020,48(4):129-133.
Chen Guohui, Zhou Lisheng, Li Dong, et al. Influences of polyphosphazene flame retardant on properties of UP coating layers[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4):129-133.
- [4] Levchik G F, Grigoriev Y V, Balabanovich A I, et al. Phosphorus - nitrogen containing fire retardants for poly(butylene terephthalate)[J]. Polymer International, 2010, 49(10):1 095-1 100.
- [5] 宝冬梅,刘吉平.六氯环三磷腈的合成与阻燃应用研究进展[J].材料导报,2012,26(3):66-69.
Bao Dongmei, Liu Jiping. Progress on synthesis and application of hexachlorocyclotriphosphazene as flame retardant[J]. Materials Reports, 2012, 26(3):66-69.
- [6] 周旺,龙丽娟,于杰.六苯氧基环三磷腈对PA6阻燃性能的影响[J].塑料科技,2018,46(311):107-111.
Zhou Wang, Long Lijuan, Yu Jie. Effect of hexaphenoxycyclotriphosphazene as flame retardant on PA6[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(3):107-111.
- [7] 高岩立,冀克俭,刘元俊,等.环三磷腈衍生物的合成及其阻燃环氧树脂应用研究[J].化工新型材料,2015,43(10):226-228.
Gao Yanli, Ji Kejian, Liu Yuanjun, et al. Study on preparation of cyclotriphosphazene derivatives and application as flame retardant in EP[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(10):226-228.
- [8] Grause G, Karakita D, Kameda T, et al. Effect of heating rate on the pyrolysis of high-impact polystyrene containing brominated flame retardants: fate of brominated flame retardants[J]. Mater Cycles Waste Manag, 2012(14):259-265.
- [9] 王旭东,敖玉辉,尚磊,等.一种磷氮系阻燃剂的合成、表征及对尼龙6的阻燃性能研究[J].应用化工,2012,41(8):1 402-1 404.
Wang Xudong, Ao Yuhui, Shang lei, et al. Synthesis of a type phosphorus-nitrogen flame retardant, characterization and research on its flame retardant performance in nylon 6[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(8):1 402-1 404.
- [10] 宋昆朋,王银杰,刘吉平,等.磷腈化合物在阻燃聚合物领域的研究进展[J].中国塑料,2021,35(2):107-118.
Song Kunpeng, Wang Yinjie, Liu Jiping, et al. Research progress in applications of phosphazene compounds in flame-retardant polymers field[J]. China Plastics, 2021, 35(2):107-118.
- [11] 汤俊杰,唐安斌,黄杰.磷-氮协同阻燃剂的研究与应用进展[J].材料导报,2008,22(8):73-77.
Tang Junjie, Tang Anbin, Huang jie. Application and research progress of phosphorus-nitrogen synergistic flame retardants[J]. Materials Reports, 2008, 22(8):73-77.
- [12] 李然,孙德,张龙.六(苯胺基)环三磷腈的合成及其在ABS树脂无卤阻燃中的应用[J].化工新型材料,2007,35(9):75-76.
Li Ran, Sun De, Zhang Long. Synthesis of hexa (aniline) cyclotriphosphazene and its application in non-halogen fire retardancy of ABS resin[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(9):75-76.
- [13] 李婷,宋红兵,李东起,等.六苯胺基环三磷腈合成工艺的改进[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2015,36(6):640-643.
Li Ting, Song Hongbing, Li Dongqi, et al. Improvement of synthesis process for hexaanilinocyclotriphosphazene[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2015, 36(6):640-643.
- [14] 董淑玲,王伟光,王彦林.烯丙胺基五甲氧基环三磷腈的合成及阻燃分析[J].塑料,2021,50(5):119-123.
Dong Shuling, Wang Weiguang, Wang Yanlin. Synthesis of allylamino pentamethoxy cyclotriphosphazene compound and flame-retardant analysis[J]. Plastics, 2021, 50(5):119-123.
- [15] 肖啸,刘剑侠,刘帅,等.烯丙基苯氧基环三磷腈的制备及改性EPDM性能[J].火炸药学报,2020,43(6):636-642.
Xiao xiao, Liu Jianxia, Liu Shuai, et al. Preparation of allylaryloxycyclotriphosphazenes and modification of EPDM[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(6):636-642.