

硝化三乙二醇最適合成參數及特性之研究

曾文佐¹ 李金樹^{2*} 陸開泰² 葉早發²

¹國防大學理工學院化學工程碩士班

²國防大學理工學院化學及材料工程學系

摘 要

硝化三乙二醇(TEGDN)是三甘醇(TEG)的硝酸酯化合物,由於其熔點及敏感度低,可作為高能塑化劑取代或部分取代硝化甘油(NG)在火炸藥及推進劑的作用,然而,對於硝化三乙二醇最適合成參數的瞭解並不多。本研究利用田口實驗設計法探討硝化三乙二醇的最適合成參數,藉由三控制因子及三水準的 L9(3³)直交表設計 9 組實驗條件,實驗數據經轉換為 S/N (Signal-to-Noise Ratio)值後,經分析評估得到硝化三乙二醇最大產率的實驗參數組合,驗證結果顯示最適的合成參數為反應溫度 15°C、硝酸/硫酸重量比為 60:40 及硝酸/三甘醇的莫耳數比為 4:1,可得 TEGDN 的最大產率為 95.2%。此外,運用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、液態核磁共振光譜儀(NMR)、元素分析儀(EA)及微差掃描熱卡計(DSC)鑑定合成的 TEGDN,並利用動態流變儀(DSR)及真空安定性試驗(VST)設備釐定其特性。

關鍵詞：硝化三乙二醇，最適合成參數，田口法。

Study on Optimal Synthesizing Parameters and Characteristics of Triethylene Glycol Dinitrate

Wen-Zuo Tseng¹, Jin-Shuh Li^{2*}, Kai-Tai Lu², Tsao-Fa Yeh²

¹ Master Program of Chemical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

² Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

ABSTRACT

Triethylene glycol dinitrate (TEGDN) is a nitrated alcohol ester of triethylene glycol (TEG). It can be used as an energetic plasticizer in explosives and propellants to partially or completely replace the nitroglycerin (NG), due to its lower melting point and sensitivity. However, little is known about its optimal synthesizing parameters. In this study, the optimal synthesizing parameters of TEGDN were explored by using Taguchi's experimental design method. A L9 (3³) orthogonal array with three control factors and three levels was used to design nine experimental conditions. The experimental data were transformed into a signal-to-noise (S/N) ratio to analyze and evaluate the experimental

文稿收件日期 106.11.17; 文稿修正後接受日期 107.04.20; *通訊作者
Manuscript received November 17, 2017; revised April 20, 2018; * Corresponding author

condition of the optimal parameter combination for the maximum yield rate of TEGDN. The verification results indicated that the optimal synthesizing parameters were the nitration temperature of 15°C, HNO₃/H₂SO₄ weight ratio of 60:40 and HNO₃/TEG molar ratio of 4:1, and then the maximum yield rate of TEGDN was 95.2%. Furthermore, the synthesizing TEGDN was identified by means of FTIR, NMR, EA and DSC, and its characteristics were determined using DSR and VST.

Keywords: Triethylene glycol dinitrate, Optimal synthesizing parameter, Taguchi method.

一、前言

硝酸酯類化合物常作為雙基推進劑及發藥射之主要含能成份，除了提供能量外，另一重要的功能即是塑化作用，使其易於加工符合設計所需的藥型[1,2]。硝化甘油(Nitroglycerin, NG)係甘油的三硝酸酯化合物，是第一個廣泛運用於軍民用炸藥的增塑劑，惟其本質特性敏感，易因外在環境的刺激及生製維保處理不當造成危害，除肇生人員傷亡及裝備損害外，更嚴重耗損部隊戰力。因此，近年來世界各軍事先進國家，均積極開發新式的鈍感含能增塑劑，藉以取代敏感度較高的硝化甘油[3,4]。

硝化三乙二醇的學名為三乙二醇二硝酸酯(Triethyleneglycol Dinitrate, TEGDN)，分子式為O₂NO-CH₂CH₂O-CH₂CH₂O-CH₂CH₂-ONO₂，結構式如圖 1 所示，係利用混酸對三甘醇(Triethylene Glycol, TEG)進行硝化反應製備而成的硝酸酯類化合物，硝化三乙二醇具揮發性低、機械敏感度低及熱安定性良好等特性，且其對硝化纖維的增塑作用及化學穩定性優於硝化甘油，為硝化甘油替代物的良好選擇之一[5-10]，國外已有諸多針對硝化三乙二醇替代(部份替代)硝化甘油製備發射藥之研究。

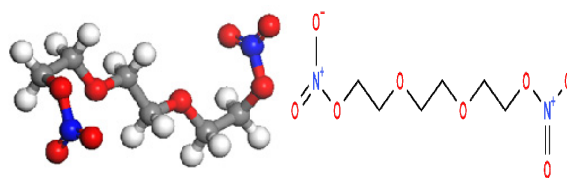


圖 1. TEGDN 結構式 (左為 3D 主體模型結構、右為 2D 簡化結構)

硝酸酯類化合物之合成方法，多以硝/硫混酸對醇類進行硝化反應以獲得所需產物，其製備過程有快速放熱的現象具潛在的風險，故反應物多以溶劑稀釋以降低濃度減緩反應速率。TEGDN 製備的方法，鐘顯政等人[11]曾

於 1987 年提出，以二氯甲烷(CH₂Cl₂)作為 TEG 的溶劑，以硝/硫混酸(重量百分比 60/40)為硝化劑，HNO₃/TEG 莫耳數比 4.84/1，在反應溫度控制在 15°C 以下的條件，可安全有效地合成 TEGDN，最大的產率可達 94%；韓駿奇等人[12]於 2010 年運用微型反應器進行 TEGDN 的合成，同樣以二氯甲烷(CH₂Cl₂)作為溶劑，以硝/硫混酸(重量百分比 70/30)為硝化劑，HNO₃/TEG 的莫耳數比為 4/1，反應溫度則控制在 22-24°C 之間，可得反應最高產率 82%；2014 年 Nicholas 等人提出專利[13]，以硝酸銨/硫混酸(重量百分比 20/80)為硝化劑，硝酸銨/TEG 的莫耳數比為 4/1，反應溫度控制在 20°C 以下的條件，其反應最高產率為 63%。

本研究綜整文獻所述 TEGDN 的合成方法及製備條件，以 TEG 為原料，硝/硫混酸為硝化劑，二氯甲烷為稀釋溶劑，應用田口實驗設計法，選定反應溫度、硝酸與硫酸重量比及硝酸與 TEG 莫耳比等三個控制因子，每個控制因子各區分三個不同的水準，並利用 L₉(3³)直交表的設計規劃 9 組實驗，再藉由 S/N(Signal-to-Noise Ratio)值分析探討硝化三乙二醇的最佳合成參數。此外，運用 FTIR、NMR、EA 及 DSC 實施 TEGDN 合成產物的鑑定，並利用 DSR 及 VST，量測分析 TEGDN 的特性，研究成果將有助於國軍兵工廠開發鈍感含能增塑劑 TEGDN 的生產製程。

二、實驗

2.1 實驗藥品

- (1) 濃硝酸(Nitric Acid, HNO₃)：友和化工股份有限公司商購，試藥級，煙霧褐色液體，純度 95%，與濃硫酸混合作為硝化劑。
- (2) 濃硫酸(Sulfuric Acid, H₂SO₄)：友和貿易股份有限公司商購，試藥級，煙霧無色液體

，純度 98%，作為脫水劑使用。

- (3) 三甘醇(Triethylene Glycol, $C_6H_{14}O_4$)：友和貿易股份有限公司商購，試藥級，無色黏稠液體，純度 99%，合成硝化三乙二醇之原料。
- (4) 二氯甲烷(Dichloromethane, CH_2Cl_2)：友和貿易股份有限公司商購，試藥級，無色液體，純度 99.9%，作為溶劑使用。
- (5) 碳酸鈉(Sodium Carbonate, Na_2CO_3)：友和貿易股份有限公司商購，試藥級，白色粉末，密度 $2.53g/cm^3$ ，純度 99.5%，溶於水後作為鹼洗溶液使用。
- (6) 火炸藥：FOX-7 自行合成，NC、NQ、TNT、RDX 及 HMX 由生製中心第 205 廠提供。

2.2 實驗儀器

- (1) 硝化反應設備（自行組裝）：本實驗設備包含三口雙層反應槽(500 ml)、電動攪拌器(Corning PC-420)、恆溫循環水槽(型式 Uniss RC-10：溫度範圍-20~100 °C，壓縮機為 1/6 HP)及電子天平(型式 Precisa XS 125A-SCS：最大秤量/靈敏度為 125 g/0.0001 g)等。
- (2) 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)：本研究使用 Varian 640-IR 型傅立葉轉換紅外線光譜儀，可量測合成產物 TEGDN 官能基的吸收光譜，藉以確認合成產物，掃描範圍 $4000\sim450\text{ cm}^{-1}$ 。
- (3) 液態核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)：本研究使用臺大貴中心 BRUKER AVIII-500MHz FT-NMR 型液態核磁共振光譜儀，先將合成產物 TEGDN 以氘化氯仿(Deuterated Chloroform, $CDCl_3$)溶劑溶解後，測定其 1H 譜(500MHz)及 ^{13}C 譜(125MHz)，藉以確認合成產物之有機分子結構。
- (4) 元素分析儀(Elemental Analyzer, EA)：本研究使用臺大貴儀中心 Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析儀，可量測合成產物 TEGDN 所含元素，確認其 C、H、N 的重量百分比率。
- (5) 微差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)：本研究使用 TA WATERS DSC Q-20 型微差掃描熱卡計，可量測合成產物 TEGDN 的熱分解反應起始溫度及放熱量的變化情形，測試樣品盤使

用陶瓷坩鍋，樣品測試量 5-10mg，反應溫度量測範圍室溫至 725°C。

- (6) 動態流變儀(Dynamic Shear Rheometer, DSR)：本研究使用 Haake RheoStress 600 型動態流變儀，可測量合成產物 TEGDN 的黏度特性。
- (7) 真空安定性試驗(Vacuum Stability Test, VST)設備：本實驗設備係自行組裝，由藥品反應器、恆溫加熱槽、壓力感測器及數據擷取系統與軟體等組成，可量測合成產物 TEGDN 與 FOX-7、NC、NQ、TNT、RDX 及 HMX 等火炸藥之相容性。

2.3 實驗規劃

2.3.1 田口法實驗設計

田口法是一種藉由實驗設計來進行系統參數最佳化的方法，因為利用直交表來蒐集資料，故可以較少的實驗次數來獲得所需可靠的品質特性，而品質特性通常分為望大型（品質特性值越大越好）、望小型（品質特性值越小越好）及望目型（品質特性值逼近目標值）等三種形式。

本研究的目的主要在探討 TEGDN 的最佳合成參數，實驗條件選定三個控制因子包括反應溫度(A)、硝酸/硫酸重量比(B)及硝酸/TEG 莫耳比(C)，每個控制因子各區分三個不同的水準，TEGDN 合成實驗參數規劃如表 1 所示，接著利用 $L_9(3^3)$ 直交表的設計規劃 9 組實驗如表 2 所示，並設定產率(%)為品質特性需求，採望大型方式，利用 S/N(Signal-to-Noise Ratio)值分析最佳合成參數結合，最後再實施驗證性實驗確認田口實驗設計法的正確性。

表 1. TEGDN 合成實驗參數規劃表

控制因子	水準		
	1	2	3
A.反應溫度(°C)	15	10	5
B.硝酸/硫酸重量比(wt%)	70:30	60:40	50:50
C.硝酸/TEG 莫耳比	6:1	5:1	4:1

表 2. TEGDN 合成實驗規劃 L9(33)直交表

實驗編號	A 反應溫度 (°C)	B 硝酸/硫酸重 量比(wt%)	C 硝酸/TEG 莫 耳比
A1	15	70:30	6:1
A2	15	60:40	5:1
A3	15	50:50	4:1
A4	10	70:30	4:1
A5	10	60:40	6:1
A6	10	50:50	5:1
A7	5	70:30	5:1
A8	5	60:40	4:1
A9	5	50:50	6:1

2.3.2 TEGDN 合成實驗步驟

本研究使用硝/硫混酸硝化法進行 TEGDN 的合成實驗，先將三甘醇(TEG)與二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶劑充分混合後，緩慢加入硝/硫混酸溶液進行硝化反應，再經分離、洗滌及過濾烘乾程序，最後獲的 TEGDN 合成產物，實驗步驟如圖 2 所示，簡述如下：

- (1) 依實驗規劃秤取所需的 95%濃硝酸，加入 500 ml 三口反應槽內，啟動恆溫循環系統，分別將溫度控制在 5°C、10°C 或 15°C，並伴隨著機械式攪拌裝置，緩慢滴入所需的 95%濃硫酸，以達到充分混合。
- (2) 俟反應槽溫度穩定後，將 25 克的 TEG 與 100 毫升的 CH_2Cl_2 溶劑充份混合，緩慢加入反應槽中，藉由機械式攪拌裝置進行硝化反應，以避免局部過熱現象發生，導致危安狀況。
- (3) 進料完成後，持續攪拌 5 分鐘使硝化反應完全，再加入冰水中止反應。
- (4) 將反應槽完成反應的混合溶液倒入分液漏斗，靜置使反應產物與廢酸溶液分離，此時區分上層為廢酸溶液，呈現淡黃色，下層則為有機層，即為 TEGDN 合成產物。
- (5) 汲取下層產物，先以 100 毫升的 10%無水碳酸鈉溶液鹼洗至中性，再以 100 毫升的去離子水清洗兩次。
- (6) 最後將溶液過濾置於 65°C 烘箱內 6 小時，以驅離溶劑，所得產物即為無色透明略帶油性之液狀 TEGDN。

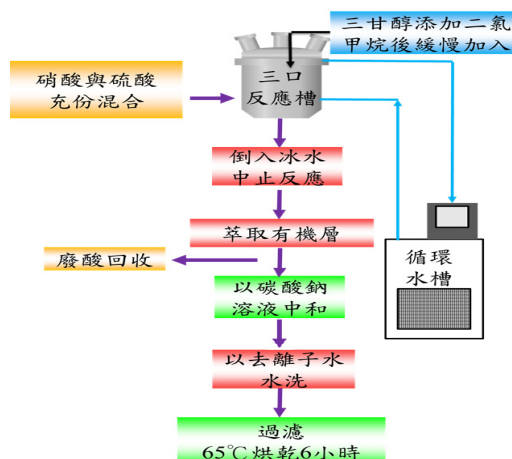


圖 2. 硝/硫混酸硝化法合成 TEGDN 實驗程序

2.3.3 合成產物 TEGDN 鑑定及特性分析

後續運用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、液態核磁共振光譜儀(NMR)、元素分析儀(EA)及微差掃描熱卡計(DSC)，鑑定硝化合成產物為所需的 TEGDN，再利用動態流變儀(DSR)及真空安定性試驗(VST)設備，量測分析 TEGDN 的特性。

三、結果與討論

3.1 田口實驗規劃分析

TEGDN 合成依田口法規劃的 9 組實驗條件分別完成 3 次實驗，實驗結果取平均值列於表 3，其中以第 A2 組實驗條件(反應溫度 15°C、硝酸/硫酸重量比為 60:40 及硝酸/TEG 的莫耳數比為 5:1)所得 TEGDN 的產率 94.3% 最高，產率的計算係以 TEG 經硝化反應完全合成為 TEGDN 的「理論產量」為基準，反應的「實際產量」與「理論產量」的比值即為產率。

表 3. TEGDN 合成實驗結果

實驗編號	A 反應溫度 (°C)	B 硝酸/硫酸重 量比(wt%)	C 硝酸/TEG 莫耳比	產率 (%)
A1	15	70:30	6:1	88.9±0.4
A2	15	60:40	5:1	94.3±0.3
A3	15	50:50	4:1	92.1±0.4
A4	10	70:30	4:1	91.3±0.5
A5	10	60:40	6:1	85.5±0.3
A6	10	50:50	5:1	89.8±0.8

A7	5	70:30	5:1	88.6±0.9
A8	5	60:40	4:1	92.6±0.7
A9	5	50:50	6:1	83.8±0.7

實驗數據經由田口法分析轉換為 S/N 值，可獲得每個控制因子在不同水準下的產率如表 4 所示，三個控制因子反應溫度(A)、硝/硫重量比(B)及硝酸/TEG 莫耳比(C)的差值分別為 3.42%、5.05%及 2.55%，因此可知各控制因子對反應產率的影響程度為硝/硫重量比>反應溫度>硝酸/TEG 莫耳比，控制因子個別對產率的影響趨勢則如圖 3 所示，其中每個控制因子的產率最大值即為最佳條件，再將三個控制因子的最佳條件加以組合為 A1B2C3 即為最佳實驗條件(反應溫度 15℃、硝酸/硫酸重量比 60:40、硝酸/TEG 莫耳比 4:1)。

表 4. TEGDN 產率 S/N 值分析 (單位：%)

水準	控制因子		
	A 反應溫度 (℃)	B 硝酸/硫酸重 量比(wt%)	C 硝酸/TEG 莫耳比
1	91.75	89.96	90.25
2	88.85	92.20	89.45
3	88.33	87.15	92.00
Range	3.42	5.05	2.55
Rank	2	1	3

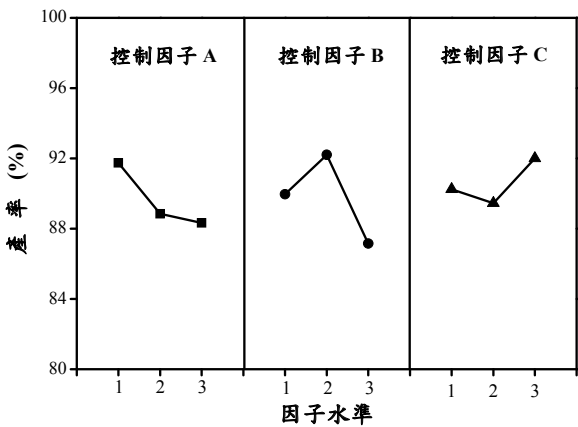


圖 3. 控制因子對產率影響趨勢圖

為了確認田口實驗規劃的準確性必須實施驗證性實驗，以最佳實驗參數組合條件

A1B2C3 進行三組平行實驗，實驗條件及結果如表 5 所示，實驗結果顯示在此最佳實驗參數組合條件下，TEGDN 合成的平均產率為 95.3%大於原口實驗規劃的 9 組實驗條件。因此，田口實驗規劃法分析所得的最佳實驗參數組合條件得到驗證。

表 5. TEGDN 合成驗證性實驗條件及結果

實驗編號	A 反應溫度 (℃)	B 硝酸/硫酸重 量比(wt%)	C 硝酸/TEG 莫耳比	產率 (%)
B1	15	60:40	4:1	94.5
B2	(A1)	(B2)	(C3)	95.8
B3				95.5
平均				95.3±0.8

3.2 合成產物 TEGDN 的鑑定及特性分析

實驗合成產物後續利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、液態核磁共振光譜儀(NMR)、元素分析儀(EA)及微差掃描熱卡計(DSC)實施鑑定分析。

(1) FTIR 圖譜分析

合成產物之 FTIR 圖譜如圖 4 所示，比對 TEGDN 各官能基：O-CH₂ 官能基在 2892cm⁻¹ 特徵吸收峰位置，NO₂ 官能基在 1626、1279、758、654 cm⁻¹ 特徵吸收峰位置，而 O-N 官能基在 856cm⁻¹ 伸縮振動吸收峰位置，O-H 官能基吸收峰消失，而偏移形成為 O-NO₂ 的特徵吸收峰，此圖譜分析顯示 TEG 已硝化形成 TEGDN。

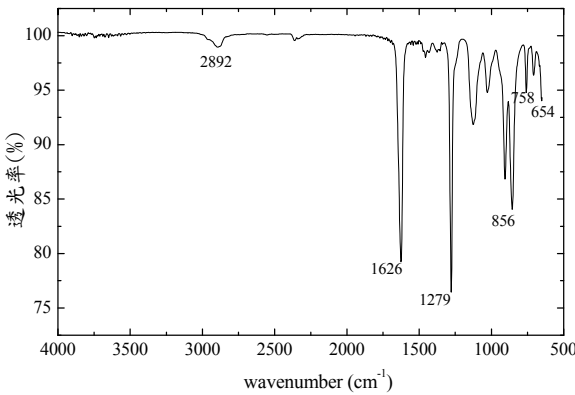


圖 4. 合成產物之 FTIR 圖譜

(2) (¹H、¹³C)-NMR 圖譜分析

將合成產物溶於 CDCl₃，利用液態核磁共

Chemical structure of 1,3,5-trinitrobenzene (mesotrinitrobenzene) is shown, with the three carbons corresponding to the labeled peaks highlighted in red, blue, and blue respectively.

藉由元素分析儀(EA)分析合成產物之 C、H、N、O 元素的重量百分比，分析結果如表 6 所示，TEGDN 各元素重量比率的理論值為 C:30%、H:5%、N:11.67%、O:53.33%，合成產物檢測平均值為 C:30.57%、H:5.14%、N:11.57%、O:52.72%，實驗量測值與理論值相符，亦可佐證合成產物為 TEGDN。

分子式 C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₈				
區分	C%	H%	N%	O%
樣品 A	30.33	4.89	11.44	53.34
樣品 B	30.62	5.12	11.61	52.65
平均值	30.57	5.14	11.57	52.72
理論值	30.00	5.00	11.67	53.33

量取合成產物 TEGDN 1mg 放入開放式鉗鍋，安置於微差掃描熱卡計，在通入氮氣(流速 50mL/min)氣氛條件，於常壓下分別以升溫速率 2 及 10℃/min 進行熱化學特性分析，DSC 圖譜如圖 7 所示，在升溫速率 2 °C/min 時僅有一個微小的吸熱峰，而升溫速率 10 °C/min 時則在 175-275℃ 之間有一個明顯的放熱峰，由於 TEGDN 的沸點溫度為 89.3℃，而分解起始溫度為 180℃，故在 2℃/min 緩慢的升溫條件下，TEGDN 在未達分解溫度前即氣化並伴隨緩慢的升溫過程而逸散，故無明顯的分解放熱峰，此實驗結果與文獻相符[15]。



以動態流變儀(DSR)在 20℃ 的條件下，量測合成產物 TEGDN 的黏度為 0.013 Pa.s，如圖 8 所示，低於 NG 的黏度 0.036 Pa.s [16]。

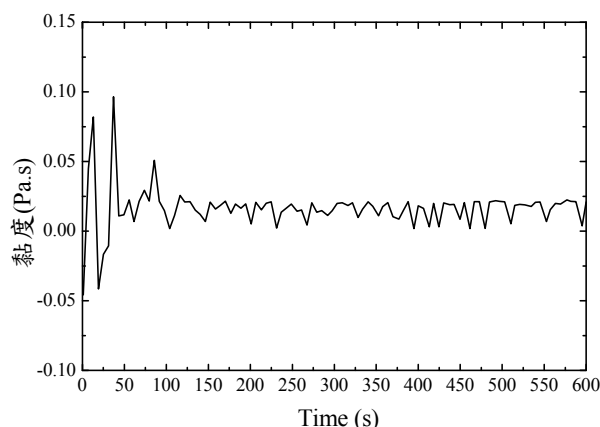


圖 8. 合成產物 TEGDN 黏度測試圖譜

(6) 相容性分析

量取合成產物 TEGDN 與各別不同種類的火炸藥(FOX-7、NC、NQ、TNT、RDX 及 HMX)以 50/50wt%混融後，取樣品 1 公克置入真空安定性試驗設備的反應器內，先加熱至 100 °C，並抽真空至 5mmHg 以下，置於恆溫加熱槽在 100°C 的條件下維持 40 小時，觀察並計錄壓力變化，實驗結果如圖 9 所示，再藉由理想氣體方程式，計算在常壓下氣體體積的釋放量，如表 7 所示。

實驗結果發現 TEGDN 與 NC、NQ、TNT、RDX、HMX 及 FOX-7 等火炸藥相容性試驗測得釋放之氣體體積均符合 0.6 ml/g 以下之相容性標準，顯示 TEGDN 與上述火炸藥相容性良好，長期儲存不易變質。

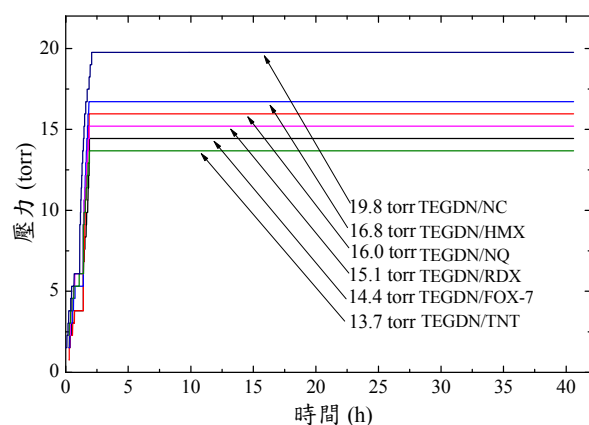


圖 9. 合成產物 TEGDN 與不同單質炸藥相容性試驗壓力變化圖

表 7. 合成產物 TEGDN 與不同單質炸藥相容性試驗釋放體積

炸藥	NC	HMX	NQ	RDX	FOX-7	TN T
產生體積(ml/g)	0.57	0.44	0.44	0.38	0.38	0.33

五、結論

本研究以硝/硫混酸為硝化劑，將 TEG 經硝化反應生成 TEGDN，並利用田口實驗設計法探討最適合成參數；此外，並對合成產物進行鑑定及特性分析，得到下列結論：

- (1) 田口實驗設計法分析所得最適合成參數為反應溫度 15°C、硝酸/硫酸重量比為 60:40 及硝酸/三甘醇的莫耳數比為 4:1，可得 TEGDN 的最大產率為 95.2%。
- (2) 經由 FTIR、(¹H、¹³C)-NMR、EA 及 DSC 等儀器分析鑑定，確認合成產物為 TEGDN。
- (3) 合成產物 TEGDN 的黏度為 0.013 Pa.s，低於 NG 的 0.036 Pa.s，更有利於製程加工作業。
- (4) 將 TEGDN 與相同重量之 NC、NQ、TNT、RDX、HMX 及 FOX-7 均勻混合後，進行相容性實驗顯示相容性均屬良好，故可取代 NG 作為高能低易損性發射藥及推進劑之增塑劑。

致 謝

本研究承蒙軍備局生產製造中心第 205 廠提供火炸藥樣品使研究得以順利完成，特此致謝。

參考文獻

- [1] Agrawal, J. P., High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics, John Wiley & Sons Publication, Federal Republic of Germany, pp. 267-271, 2010.
- [2] 王澤山，火炸藥科學技術，北京理工大學出版社，中國北京，第 284 頁，2002。
- [3] Chan, M. L., Roy, E. M., Turner, A., Energetic Binder Explosive, US Patent: 5,316,600, 1994.
- [4] 徐復銘，“21 世紀先進發射藥(2)：低敏感高能發射藥—新配方、裝藥、點火和理

- 論模擬技術，”南京理工大學學報，中國南京，第 26 卷，第 4 期，第 1-4 頁，2003。
- [5] Doriath, G., “Energetic insensitive propellants for solid and ducted rockets,” *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 11, pp. 870-882, 1995.
- [6] Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A., *Explosives*, Sixth, Completely Revised Edition, VCH, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 382, 2007.
- [7] *Military Explosives (TM 9-1300-214)*, Department of the Army, U.S.A., Washington, D.C, pp. 8.1-8.26, 1990.
- [8] 鄭件、王江寧、韓芳、田軍、宋秀鋒、周彥水，“DNTF-CMDB 推進劑的化學安定性”，*火炸藥學報*，第 33 卷，第 4 期，第 10-13 頁，2010。
- [9] 劉子如，*含能材料的熱分所*，國防工業出版社，北京，第 65-71 頁，2008。
- [10] Yi, J. H, Zhao, F. Q., Xu, S. Y., Hu, R. Z., “Effects of pressure and TEGDN content on decomposition reaction mechanism and kinetics of DB gun propellant containing the mixed ester of TEGDN and NG,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol.165, pp. 853-859, 2008.
- [11] 鐘顯政、吳銘德、蕭光蜀，“高能可塑劑 DEGDN, TEGDN, TMETN 之合成”，*火藥技術*，第 3 卷，第 1 期，第 102-107 頁，1987。
- [12] 韓駿奇、孟子暉、孟文君、陳光文、王伯周、葛忠學，“微反應器中合成硝酸酯炸藥”，*Chinese Journal Energetic Materials*，第 18 卷，第 1 期，第 34-36 頁，2010。
- [13] Nicholas, A. S., Alexander, J.P., *Methods of Producing Nitrate Esters*, US Patent: 8658818 B2, pp. 8-9, 2014.
- [14] 吳銀秀，“雙基發射藥及其組分的結構與性能研究”，碩士論文，南京理工大學，南京，第 32-33 頁，2013。
- [15] 陳沛、趙鳳起、李上文、陰翠梅，“二縮三乙二醇二硝酸酯的熱分解性能”，*火工品*，第 3 期，第 6-7 頁，1999。
- [16] *Military Explosives (TM 9-1300-214)*, Department of the Army, U.S.A., Washington, D.C, pp. 8.9, 1990.