

文章编号:1006-9941(2022)12-1197-08

## TKX-50/KH550 复合材料的制备及其与硝化棉的相容性

马龙飞,徐 滨,廖 昕

(南京理工大学化学与化工学院,江苏 南京 210094)

**摘要:** 为改善 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)与硝化棉(NC)的相容性,采用 1%、2% 和 3% 浓度的硅烷偶联剂(KH550)乙醇溶液对 TKX-50 进行包覆,得到 3 种 TKX-50/KH550 复合材料 TK1、TK2 和 TK3。采用扫描电镜、红外光谱仪和差示扫描量热仪研究了复合材料的形貌结构及热安定性能;采用绝热加速量热仪和差示扫描量热仪研究了 TKX-50/KH550 复合材料与硝化棉(NC)之间的相容性。结果表明,与原料 TKX-50( $138.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )相比,TKX-50/KH550 复合材料的热分解表观活化能分别增加了 190.03、195.82、194.42  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,TKX-50 的热稳定性得到了提高;在绝热环境下,较 TKX-50 与 NC 混合体系,3 种 TKX-50/KH550 复合材料与 NC 混合体系的初始热分解温度分别提高了 14.93、18.18 和 17.90  $^{\circ}\text{C}$ ;相比 TKX-50,TKX-50/KH550 复合材料与 NC 的相容性等级从 3 级提升到 2 级,改善了 TKX-50 与 NC 的相容性。

**关键词:** TKX-50/KH550;复合含能材料;NC;相容性

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022165

### 0 引言

寻求能量高、感度低的高密度化合物是含能材料永恒的追求目标。1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)是一种性能优良的理想型高能炸药,因本身独特的化学结构而具有较高的氮含量、正生成焓和密度,且较好的热稳定性和氧平衡,有望在军事应用领域中取代环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等传统硝胺炸药<sup>[1-4]</sup>。尽管 TKX-50 具有易合成、能量高、机械感度低和毒性低的优点,但存在与许多含能材料相容性较差的问题<sup>[5-8]</sup>。相容性差会加速材料老化和改变其热稳定性,从而损害整个系统的安全性和功能性,严重时会发生爆炸<sup>[9]</sup>。因此,相容性成为了设计、生产和贮存火炸药、火工品药剂的一项重要安全性指标<sup>[10]</sup>。由于 TKX-50 与硝化棉(NC)的相容性较差<sup>[11]</sup>,限制了

TKX-50 在发射药等军事领域中的应用<sup>[12]</sup>。目前对 TKX-50 的改性研究工作主要集中在改善机械感度和热稳定性等方面:通过包覆<sup>[13]</sup>、球形化<sup>[14]</sup>、重结晶<sup>[15]</sup>、共晶<sup>[16]</sup>等工艺方法降低 TKX-50 的机械感度,提高其应用安全性;通过制备 TKX-50/CMC<sup>[17]</sup>、TKX-50/GO<sup>[18]</sup>、Pb-TKX-50<sup>[19]</sup>等复合材料改善 TKX-50 的热力学性能,提高其热稳定性等。但是鲜见改善 TKX-50 相容性方面的报道,因此进行改善 TKX-50 与 NC 相容性的研究具有重要的现实意义。

近年来常用一些偶联剂对炸药进行包覆来改善性能。硅烷偶联剂(KH550)作为一种具有特殊结构的低分子有机硅化合物,在进行偶联时,各分子的硅醇可以相互结合齐聚形成网络状结构的膜覆盖在炸药颗粒表面,包覆效果较好<sup>[20]</sup>。在采用 KH550 分别包覆 RDX<sup>[21]</sup>、硝基胍<sup>[22]</sup>后,发射药的低温力学性能和燃烧稳定性得到了改善。

因此,为改善 TKX-50 与 NC 的相容性,本研究选用 KH550 对 TKX-50 进行包覆处理,在 TKX-50 与 NC 之间构建钝感隔层,避免 TKX-50 与 NC 直接接触从而达到提高两者相容性的目的。制备了 TKX-50/KH550 复合材料,并分析不同 KH550 含量对复合材料形貌以及 NC 相容性的影响,以期对 TKX-50/KH550 复合

收稿日期:2022-06-20;修回日期:2022-08-03

网络出版日期:2022-09-19

作者简介:马龙飞(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:729399065@qq.com

通信联系人:徐滨(1984-),女,副研究员,主要从事含能材料研究。e-mail:windieed@126.com

引用本文:马龙飞,徐滨,廖昕. TKX-50/KH550 复合材料的制备及其与硝化棉的相容性[J]. 含能材料,2022,30(12):1197-1204.

MA Long-fei, XU Bin, LIAO Xin. Preparation of TKX-50/KH550 Composites and their Compatibility with Nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(12):1197-1204.

材料后期应用于发射药等领域提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

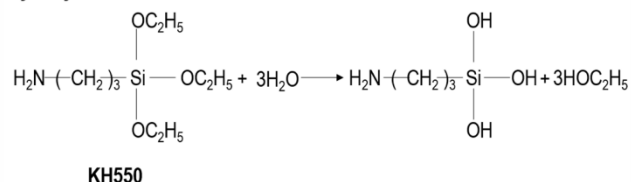
TKX-50,工业级,甘肃银光化学工业公司;硅烷偶联剂(KH550),化学纯,上海国药化学试剂有限公司;无水乙醇,化学纯,南京试剂公司;硝化棉(NC,氮含量13%),中国北方化学工业集团有限公司。

美国FEI公司Quanta 250扫描电镜,测试电压为10 kV;美国赛默飞世尔公司Nicoletis10红外光谱仪,扫描范围为500~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为0.1  $\text{cm}^{-1}$ ;德国Bruker公司D8 Advance X射线衍射仪,步进角0.05°,扫描范围5°~50°;瑞士梅特勒-托利多公司HP DSC827型差示量热扫描仪,温度区间为100~350  $^{\circ}\text{C}$ ,氮气流量为20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;德国耐驰仪器公司Netzsch ARC绝热加速量热仪,温度区间为100~170  $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为2  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.2 TKX-50/KH550复合物的制备

分别配制1%、2%和3%浓度的KH550乙醇溶液100 mL,再加入0.5 g TKX-50超声10 min,以50  $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热搅拌4 h。反应液中的KH550在加热搅拌过程中与空气中的水接触,发生水解和缩合反应(过程如图1所示),在TKX-50表面形成包覆层。反应完成后,经抽滤、洗涤,在50  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,得到TKX-50/KH550复合材料样品,记为TK1、TK2和TK3。

#### Hydrolysis



#### Condensation

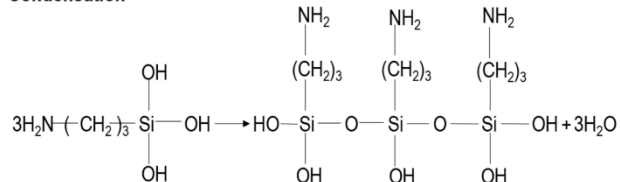


图1 KH550的水解和缩合过程

Fig.1 Hydrolysis and condensation process of KH550

## 2 结果与讨论

### 2.1 TKX-50/KH550复合物的形貌分析

用SEM观察TKX-50、TK1、TK2和TK3的形貌,结

果如图2所示。

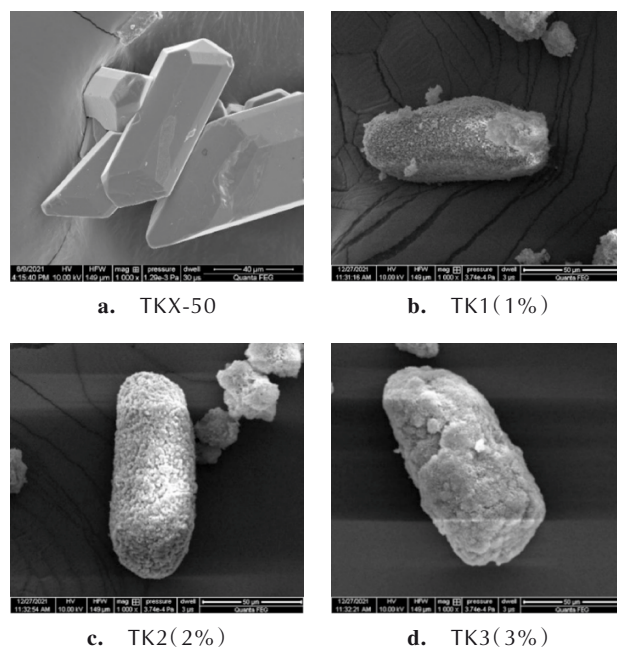


图2 TKX-50、TK1、TK2和TK3的SEM图

Fig.2 SEM images of TKX-50, TK1, TK2 and TK3

由图2可知,TKX-50在包覆前后颗粒大小基本没有变化,包覆后颗粒仍保持了较好的分散性,但颗粒表面形貌明显不同:如图2a所示,TKX-50具有典型晶体形貌,不规则的多面体各表面光滑平整;而图2b、2c、2d显示,经过KH550包覆后的TKX-50为椭球形颗粒,表面具有明显的包覆层,且表面形貌随着KH550含量的增加而变化,TK1表面包覆层部分呈现小颗粒聚集状,TK2的包覆层全部呈现小颗粒聚集状,而TK3表面包覆层出现团聚结块;说明用于包覆TKX-50的KH550溶液浓度为2%较为合适,包覆层较为均匀和严密,1%时不足以形成完整的包覆层,而3%时则会使包覆层厚度不均匀。

### 2.2 TKX-50/KH550复合物的红外光谱分析

原料TKX-50、KH550以及包覆后TK1、TK2、TK3的红外光谱图如图3所示。

由图3可以看出,TKX-50的IR曲线中位于3222.46  $\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰对应N—H伸缩振动,1576.52  $\text{cm}^{-1}$ 对应C=C伸缩振动,1521.56  $\text{cm}^{-1}$ 对应N—H弯曲振动,1413.45  $\text{cm}^{-1}$ 对应N=N伸缩振动,1168.19  $\text{cm}^{-1}$ 对应C—N伸缩振动,1008.1  $\text{cm}^{-1}$ 、810.43  $\text{cm}^{-1}$ 和714.01  $\text{cm}^{-1}$ 对应四唑骨架振动。同样,由图3可以看出,KH550的IR曲线中位于687.89  $\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰对应Si—O对称伸缩振动,1000.39  $\text{cm}^{-1}$

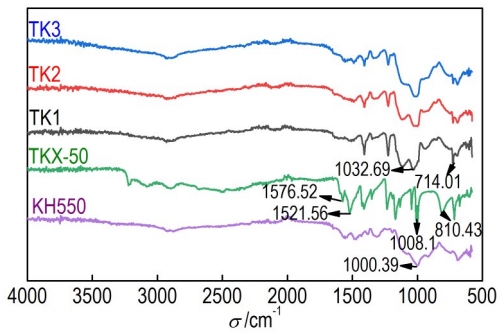


图3 TKX-50、KH550、TK1、TK2和TK3的红外光谱图  
Fig.3 IR spectra of TKX-50, KH550, TK1, TK2 and TK3

对应的Si—O—C反对称伸缩振动,  $1487.32\text{ cm}^{-1}$  对应—CH<sub>2</sub>弯曲振动,  $1578.6\text{ cm}^{-1}$  对应N—H弯曲振动,  $2974.36\text{ cm}^{-1}$  和  $2856.43\text{ cm}^{-1}$  对应乙氧基(—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)反对称和对称伸缩振动。

在TK1、TK2和TK3的谱图中可以观察到属于KH550的乙氧基反对称和对称伸缩振动、—CH<sub>2</sub>弯曲振动和N—H弯曲振动峰, 而  $1576.52\text{ cm}^{-1}$  处对应于TKX-50的C=C吸收峰、 $1521.56\text{ cm}^{-1}$  处的N—H吸收峰、 $1008.1\text{ cm}^{-1}$  和  $810.43\text{ cm}^{-1}$  处的四唑骨架振动吸收峰消失, 在  $1000.39\text{ cm}^{-1}$  处KH550的Si—O—C反对称伸缩振动峰消失, 新出现的  $1032.69\text{ cm}^{-1}$  吸收峰

属于硅醇基团之间相互缩合形成的Si—O—Si中Si—O伸缩振动, 表明TKX-50表面形成的包覆层是由KH550缩合而成; 随着KH550含量的增加,  $714.01\text{ cm}^{-1}$  处的四唑骨架吸收峰强度逐渐减弱, 但TK2与TK3的吸收峰强度相当, 说明2%浓度的KH550乙醇溶液已经能够形成较严密的包覆层;  $1032.69\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰峰形逐渐与KH550的Si—O—C吸收峰相似, 说明KH550乙醇溶液浓度过高时, TK3表面有些KH550并没有发生缩合反应。

综合SEM和IR结果, 2%浓度的KH550乙醇溶液较适合于TKX-50/KH550复合材料的制备。

### 2.3 TKX-50/KH550复合物的热分解性能

为考察包覆对TKX-50热分解性能的影响, 分别对TKX-50、TK1、TK2和TK3进行了不同升温速率下的DSC实验, 并采用Kissinger<sup>[23]</sup>法和Ozawa<sup>[24]</sup>法求得各体系的热分解动力学参数, 结果如图4和表1所示。

由表1可见, 在  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率下, TKX-50的分解峰温为  $244.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而TK1、TK2和TK3的放热分解峰温分别为  $252.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $252.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $250.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 表明TK1、TK2、TK3具有比TKX-50更高的分解温度, 这是因为KH550的分解温度较高, 所形成的包覆层对内部

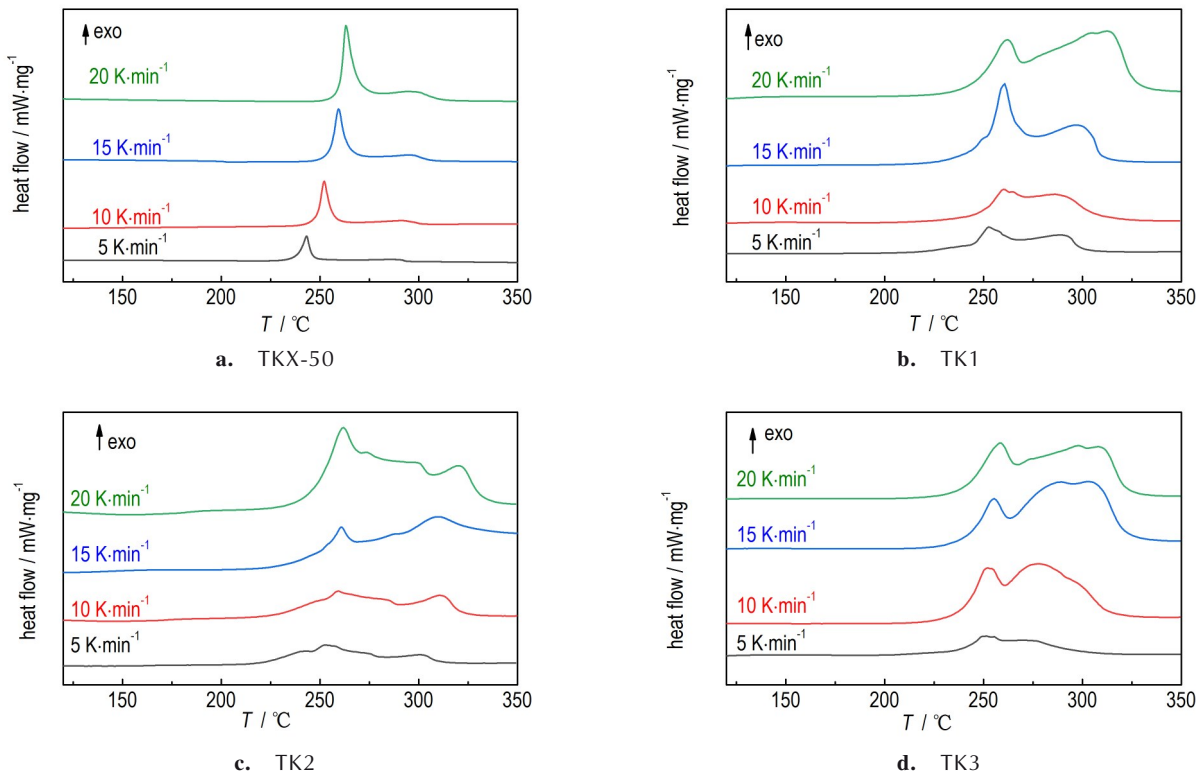


图4 不同升温速率下TKX-50、TK1、TK2和TK3的DSC曲线  
Fig.4 DSC curves of TKX-50, TK1, TK2 and TK3 at different heating rates



表1 TKX-50和TK1,TK2,TK3的热分解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of thermal decomposition of TKX-50 and TK1, TK2, TK3

sample	$\beta$ / °C·min <sup>-1</sup>	$T_{p1}$ / °C	$E_k$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$R_k^2$	$E_o$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$R_o^2$
TKX-50	5	244.1	138.86	0.9969	140.07	0.9973
	10	254.2				
	15	261.6				
	20	265.5				
TK1	5	252.7	328.89	0.9893	321.15	0.9895
	10	258.0				
	15	260.7				
	20	262.1				
TK2	5	252.2	334.68	0.9922	326.64	0.9924
	10	257.2				
	15	259.3				
	20	261.8				
TK3	5	250.3	333.28	0.9728	325.28	0.9742
	10	253.8				
	15	257.1				
	20	259.6				

Note:  $\beta$  is heating rate;  $T_{p1}$  is first decomposition peak temperature;  $E$  is apparent activation energy;  $R$  is linear correlation coefficient; subscript K is data obtained by Kissinger's method; subscript O is data obtained by Ozawa's method.

的TKX-50起到了一定程度的隔热作用,并且在受热时,由于包覆层中的Si—O键(451.1 kJ·mol<sup>-1</sup>)键能大于C—O键(355.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)<sup>[25]</sup>,分解所需要的能量更多,使TK1,TK2,TK3表现出了相较于TKX-50更好的热稳定性。

从峰形上看,TKX-50的热分解过程分为2个放热阶段:第一阶段是脱去羟胺的放热分解过程,第二阶段是开环的放热分解过程<sup>[26]</sup>;而经KH550包覆后的TKX-50分解峰形仍可分为2个阶段,但与TKX-50相比均有所变化。图4a可见,TKX-50第一阶段放热较快,峰较窄较高,而第二阶段放热缓慢,持续时间较长,2个阶段的放热峰峰高对比明显。但从图4b、4c、4d可见,TK1,TK2,TK3热分解的2个阶段分解峰峰高相差不大,第一阶段峰形变缓,表明第一阶段分解速率减慢,这与包覆层降低传热效率有关;第二阶段峰高和峰宽均明显增大,放热量相对增加,这是因为第二阶段放热不仅包含TKX-50的分解,还包含KH550分解放热的缘故。

活化能计算结果表明(见表1),相比于原料TKX-50,TK1,TK2,TK3的活化能分别提高了190.03、195.82、194.42 kJ·mol<sup>-1</sup>,说明KH550包覆有效地提

高了TKX-50的活化能,但这种提高作用在KH550溶液浓度为2%时最佳,之后随包覆液浓度增加而略有降低,这可能是由于在KH550浓度过高后,部分KH550未在TKX-50表面形成网状结构所致。

#### 2.4 TKX-50/KH550复合物与NC的相容性

为保障实验安全,研究中采用热分析方法,以较小的样品量来分析TK1,TK2,TK3与NC的相容性。绝热加速量热仪(ARC)能够模拟自然储存状态下材料的热分解情况,与实际绝热环境更为接近,能够较为真实地反映材料的热安定性;差示扫描量热法(DSC)具有快速、高效和安全等优点,能够定性得到材料之间的相容性结果。因此使用ARC和DSC综合研究TK1,TK2,TK3与硝化棉的相容性。

采用ARC的“H-W-S”模式<sup>[26]</sup>对NC与TKX-50、TK1、TK2、TK3混合体系进行绝热加速分解实验,混合材料的绝热分解过程和相应热分解参数的测试结果分别如图5和表2所示。

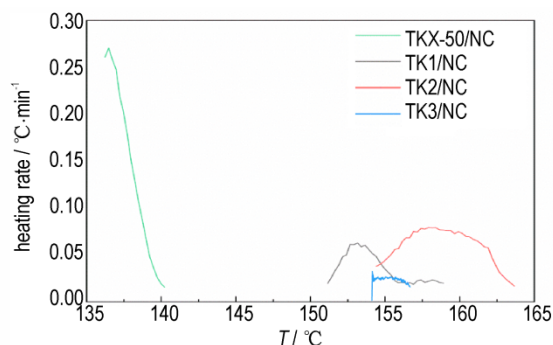


图5 TKX-50/NC、TK1/NC、TK2/NC和TK3/NC的ARC曲线图  
Fig. 5 ARC curves of TKX-50/NC, TK1/NC, TK2/NC and TK3/NC

表2 各体系的热分解参数

Table 2 Thermal decomposition parameters of each system

sample	$T_0$ / °C	$T_f$ / °C	$\Delta T_{ad}$ / °C	$m_0$ / °C·min <sup>-1</sup>	$m_m$ / °C·min <sup>-1</sup>	$T_m$ / °C
TKX-50/NC	136.23	140.24	4.01	0.261	0.274	136.46
TK1/NC	151.16	159.04	7.88	0.019	0.064	153.28
TK2/NC	154.41	163.72	9.31	0.038	0.081	157.39
TK3/NC	154.13	156.69	2.56	0.001	0.035	154.15

Note:  $T_0$  is initial decomposition temperature;  $T_f$  is maximum decomposition temperature;  $\Delta T_{ad}$  is adiabatic temperature rise;  $m_0$  is rate of initial temperature rise;  $m_m$  is rate of maximum temperature rise;  $T_m$  is temperature at rate of maximum temperature rise.

由图5可知,各混合体系的升温过程各不相同。其中,TKX-50/NC体系在ARC检测到体系温度升高时便基本达到了最大升温速率,而后升温速率逐渐降低,

说明该体系在达到分解温度时分解迅速,瞬时放热量大,但该分解过程持续时间不长,热分解过程表现出“快速分解-逐渐停止”的特点;TK1/NC体系的热分解过程呈现出分解速率“升高-降低-平缓”的特点,TK2/NC体系和TK3/NC体系则分别表现“升高-降低”和“平缓”的特点,相比包覆前,包覆明显降低了混合体系的分解速率和反应的剧烈程度。

由表2可知,TKX-50/NC体系的初始分解温度为136.23 °C,TK1/NC、TK2/NC和TK3/NC体系的初始分解温度分别为151.16 °C、154.41 °C和154.13 °C,随着KH550含量增加,混合体系初始分解温度缓慢升

高后略有降低,其中TK2/NC的初始分解温度最高;这是由于TKX-50经过KH550包覆后,KH550包覆层阻断了NC与TKX-50及它们分解产物之间的直接接触,由此抑制了TKX-50/NC混合体系的自加速分解,使体系的初始分解温度升高,并降低了体系热分解反应的剧烈程度,提高了NC与TKX-50之间的相容性。

根据国军标GJB 772A-97<sup>[27]</sup>,采用DSC法定性分析TK1,TK2,TK3与NC的相容性。将NC分别与TKX-50、TK1、TK2、TK3按质量比1:1混合,在4个不同升温速率下得到热分解曲线如图6所示,表3为相应的热分解动力学计算结果。

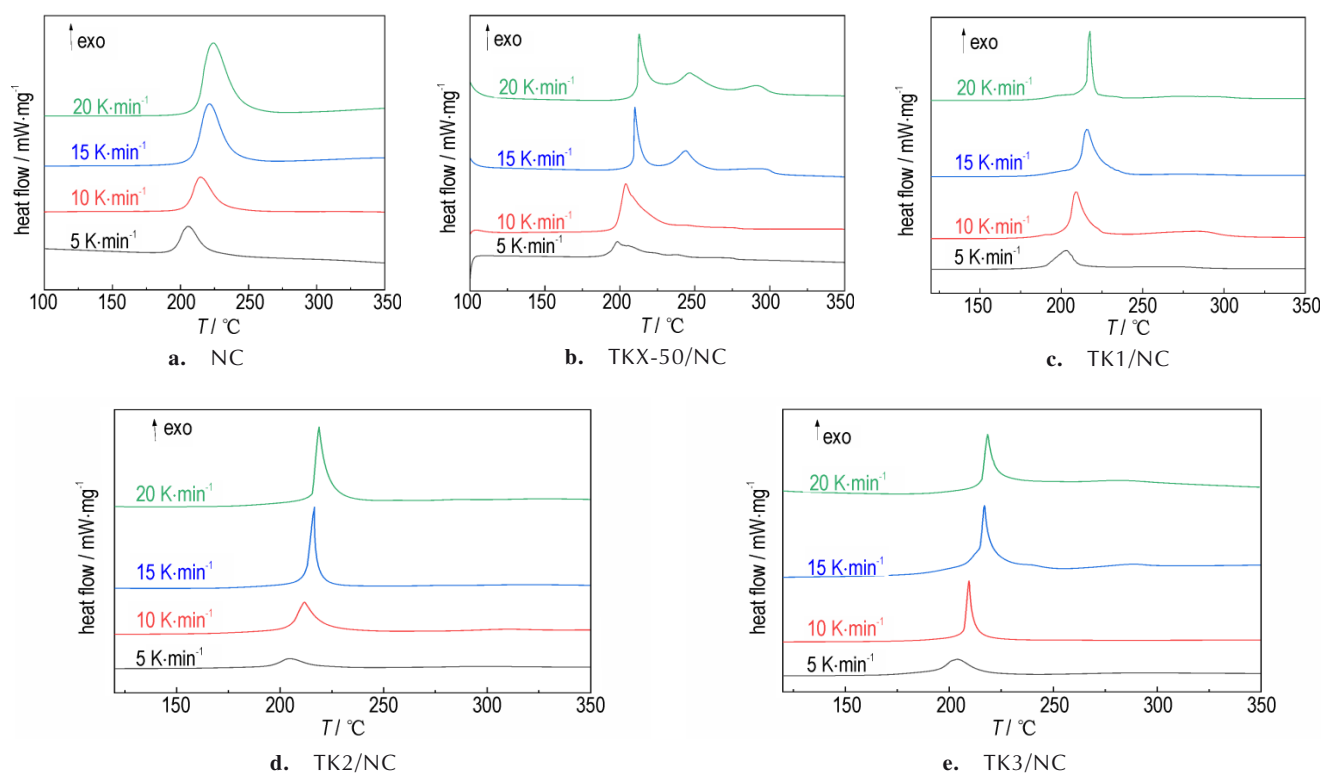


图6 不同升温速率下各体系的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of each system at different heating rates

由图6a可知,单独的NC体系只有1个放热峰,且峰形比较宽和缓,随着升温速率提高,分解峰温也逐渐提高。由图6b可知,NC和TKX-50混合体系有3个较明显的放热分解峰,且随着升温速率增加3个峰愈发明显。在这3个峰中,对比图6a可知第1个分解峰是NC的放热峰;结合图4a可推断第2个峰和第3个峰是TKX-50的放热峰。但与图6a和图4a相比,图6b中第一个分解峰的峰温较单独NC体系提前,并且峰变得尖锐,说明TKX-50的加入使NC提前分解,且反应剧烈,瞬时放热量较大。TKX-50的2个放热峰位置也比

纯TKX-50提前。这可能是因为TKX-50的存在促进了NC的分解,且NC放热进一步促进TKX-50分解所致<sup>[11]</sup>。与NC和TKX-50的混合体系相比,图6c、6d、6e中NC和TK1,TK2,TK3的混合体系都只有1个明显的放热分解峰,峰温均向高温方向移动,其中TK2/NC混合体系的分解峰温最高(5,10,15,20 °C·min<sup>-1</sup>升温速率下分解峰分别为204.5,211.6,216.5和218.8 °C),随着KH550含量增加,NC/TK3混合体系的分解峰温有所降低(5,10,15,20 °C·min<sup>-1</sup>升温速率下分解峰分别为203.9,210.6,216.2和218.3 °C),升温速率较低

表3 不同升温速率下各体系的热分解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of thermal decomposition of each system at different heating rates

sample	$\beta$ / °C·min <sup>-1</sup>	$T_{p1}$ / °C	$E$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$R^2$
NC	5	205.6	139.21	0.9910
	10	214.5		
	15	221.2		
	20	223.7		
TKX-50/NC	5	198.5	158.07	0.9895
	10	205.1		
	15	211.0		
	20	214.1		
TK1/NC	5	203.2	167.84	0.9921
	10	210.5		
	15	215.9		
	20	218.0		
TK2/NC	5	204.5	176.22	0.9959
	10	211.6		
	15	216.5		
	20	218.8		
TK3/NC	5	203.9	172.21	0.9896
	10	210.6		
	15	216.2		
	20	218.3		

Note:  $\beta$  is heating rate,  $T_{p1}$  is decomposition peak temperature,  $E$  is apparent activation energy.

时,这种现象较为明显。这可能是因为KH550包覆层部分吸收了环境升温 and NC的分解热,一定程度上延缓了内部TKX-50的受热升温速率,并同时阻断了中间产物的直接接触,使混合体系的热分解延迟;在升温速率增大时,由KH550包覆层厚度带来的隔热效果降低,表现为对体系分解延迟的作用效果随着升温速率升高而降低。

从表3中可见,与TKX-50/NC共混体系相比,NC与TK1,TK2,TK3共混体系的活化能均增大,说明经过KH550包覆后的TKX-50与NC混合受热分解时,热稳定性得到了一定程度地提高,其中TK2/NC混合体系活化能最大(176.22 kJ·mol<sup>-1</sup>),则稳定性最好,与前述ARC实验结果一致。

表4为TKX-50包覆前后与NC的相容性计算结果。根据国军标GJB 772A-97方法502.1<sup>[27]</sup>中规定NC/TKX-50体系相容性等级为3级,相容性较差,包覆后,TK1/NC、TK2/NC和TK3/NC体系相容性等级均为2级,有效改善了TKX-50与NC的相容性。虽然所制

表4 TKX-50,TK1,TK2和TK3与NC的相容性结果

Table 4 Compatibility results of TKX-50, TK1, TK2 and TK3 with NC

sample	$T_{p0}$ / °C	$\Delta T_p$ / °C	$\Delta E: E$ / %	compatibility level
NC	196.5			
TKX-50/NC	193.3	3.2	13.55	3
TK1/NC	195.3	1.2	24.83	2
TK2/NC	195.2	1.3	27.01	2
TK3/NC	198.5	-2	23.71	2

Note:  $T_{p0}$  is decomposition peak temperature at  $\beta \rightarrow 0$ ;  $\Delta T_p$  is  $T_{p0}$  change of single system relative to mixed system;  $\Delta E: E$  is  $E$  change of single system relative to mixed system.

备的三个不同浓度的TKX-50/KH550复合物(TK1, TK2, TK3)均达到了预期的目的,但是其中TK2的包覆形貌和热稳定性最佳,而且在绝热环境下,TK2/NC的起始分解温度最高,可能是因为KH550水解后生成的硅醇分子在TKX-50表面形成一个较为严密和均匀的包覆层时,整体隔离和吸热效果最好,从而更好地降低混合体系反应剧烈程度,因此,2%KH550乙醇溶液所制备的复合物综合性能较好。

### 3 结论

(1)使用KH550包覆TKX-50,所得TKX-50/KH550复合材料(TK1, TK2, TK3)的活化能(328.89 kJ·mol<sup>-1</sup>, 334.68 kJ·mol<sup>-1</sup>和333.28 kJ·mol<sup>-1</sup>)比原料TKX-50(138.86 kJ·mol<sup>-1</sup>)更高,说明使用KH550包覆TKX-50有效提高了其热稳定性。

(2)在绝热环境下,与TKX-50和NC混合体系的热分解初始温度(136.23 °C)相比,TK1, TK2, TK3和NC的混合体系热分解初始温度(151.16 °C、154.41 °C和154.13 °C)均有提高,表现出良好的热不敏感性,安全性能有所提高。

(3)DSC结果显示,采用KH550包覆后,TKX-50与NC的相容性等级从3级提升到2级,说明使用KH550包覆TKX-50改善了TKX-50与NC的相容性。

(4)综合包覆效果,热稳定性和与NC的相容性,TKX-50/KH550复合材料的最佳制备浓度为2%KH550乙醇溶液。

#### 参考文献:

- [1] FISCHER N, FISCHER, KLAPPTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-The synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.

- [2] 贾建慧. TKX-50 在热刺激下的晶体结构演化及在溶剂中的稳定性研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.  
JIA Jian-hui. The study of crystal structure transformation of TKX-50 under heat stimulation and the stability in solvent[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [3] 苗成才, 吉应旭, 钱露, 等. 新型联四唑类含能材料 TKX-50 的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(5): 11-16.  
MIAO Cheng-cai, JI Ying-xu, QIAN Lu, et al. Research progress of novel bistetrazole-type energetic material TKX-50 [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(5): 11-16.
- [4] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.  
ZHU Zhou-shuo, JIANG Zhen-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [5] 熊晓雪, 薛向贵, 杨海君, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐 (TKX50) 研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(8): 810-817.  
XIONG Xiao-xue, XUE Xiang-gui, YANG Hai-jun, et al. Review on dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 810-817.
- [6] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273.  
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [7] HUANG Hai-feng, SHI Ya-meng, YANG Jun, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1): 66-72.
- [8] 毕福强, 葛忠学, 孙序东, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐和 CMDB 推进剂组份的相容性[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 716-718.  
BI Fu-qiang, GE Zhong-xue, SUN Xu-dong, et al. Compatibility of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate with components of CMDB propellant [J], *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 716-718.
- [9] VOGELSANGER B. Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives [J]. *Chimia International Journal for Chemistry*, 2004, 58(6): 401-408.
- [10] 李席. 新型高能炸药与包覆材料的相容性机理及降感规律研究[D]. 南京理工大学, 2017.  
LI Xi. Investigations on Compatibility Mechanism and Desensitization between Coating Materials and Novel High Explosives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [11] FU You, WANG Xi-jin, ZHU Yao, et al. Thermal characteristics of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate in contact with nitrocellulose/nitroglycerine under continuous heat flow [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 15(1): 103466-103477.
- [12] 石先锐, 贾永杰, 胡睿, 等. NC/DIANP/HATO 发射药的制备及性能研究[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(2): 199-204.  
SHI Xian-rui, JIA Yong-jie, HU Rui, et al. Preparation and Characteristic of NC/DIANP/Dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO) gun propellant [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(2): 199-204.
- [13] 姚李娜, 王彩玲, 韩仲熙, 等. 黏结剂对 TKX-50 基压装炸药机械敏感性和成型性的影响[J]. 爆破器材, 2020, 49(6): 36-41.  
YAO Li-na, WANG Cai-ling, HAN Zhong-xi, et al. Effects of binders on mechanical sensitivity and molding properties of TKX-50-based pressed explosive [J]. *Explosive Materials*, 2020, 49(6): 36-41.
- [14] 米登峰, 张瑞, 张璇, 等. 球形化 TKX-50 的制备及性能表征[J]. 火炸药学报, 2020, 43(1): 64-68.  
MI Deng-feng, ZHANG Rui, ZHANG Xuan, et al. Preparation and characterization of spheroidized TKX-50 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(1): 64-68.
- [15] 许诚, 张敏, 赵娟, 等. 重结晶工艺对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐热性能和机械敏感度的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 409-412.  
XU Cheng, ZHANG Min, ZHAO Juan, et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 409-412.
- [16] 袁朔, 苟兵旺, 郭双峰, 等. 一种新型 CL-20/TKX-50 共晶炸药的制备、表征和性能研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 167-172.  
YUAN Shuo, GOU Bing-wang, GUO Shuang-feng, et al. Preparation, characterization and properties of a new CL-20/TKX-50 cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 167-172.
- [17] DONG Wen-bo, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. Effects of carboxymethylcellulose sodium on the morphology and properties of TKX-50, an insensitive high-energy explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(2): 199-211.
- [18] 王华煜, 曹雄, 吴靖丽, 等. TKX-50/GO 复合含能材料的制备及热分解特性[J]. 火炸药学报, 2020, 43(6): 631-635.  
WANG Hua-ye, CAO Xiong, WU Jing-li, et al. Preparation and thermal decomposition characteristics of TKX-50/GO composite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 631-635.
- [19] 崔子祥, 甘俊珍, 范杰, 等. Pb-TKX-50 燃烧催化剂的合成及热分解性能[J]. 火炸药学报, 2020, 43(1): 12-18.  
CUI Zi-xiang, GAN Jun-zhen, FAN Jie, et al. Synthesis and thermal decomposition properties of Pb-TKX-50 combustion catalyst [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(1): 12-18.
- [20] 吉祥波, 鲜晓斌, 唐贤臣, 等. 硅烷偶联剂 KH550 对 Parylene C 膜与金属铝基体结合强度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(3): 57-59.  
JI Xiang-bo, XIAN Xiao-bin, TANG Xian-chen, et al. Influence of KH550 silane coupling agents on adhesive properties of Parylene C film to aluminum substrates [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(3): 57-59.
- [21] 胡向明. 复合含能材料力学性能影响规律研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.  
HU Xiang-ming. Study on the influence law of mechanical properties of composite energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [22] 朱登攀. 改善硝基胍发射药低温性能的工艺研究[D]. 南京: 南



- 京理工大学, 2017.
- ZHU Deng-pan. Study on improving the performance of nitroguanidine propellant by process improvement at low temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [23] 白晓光, 王青, 宋琳琳, 等. 硅烷偶联剂改性水性聚氨酯薄膜的研究[J]. 化学世界, 2014, 55(3): 138-141+145+150.
- BAI Xiao-guang, WANG Qing, SONG Lin-lin, et al. Research of waterborne polyurethane film modified by silane coupling agent[J]. *Chemical World*, 2014, 55(3): 138-141+145+150.
- [24] 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(4): 217-221.
- [25] OZAWA. Takeo. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [26] 王帆. TKX-50/添加剂体系的相互作用和热稳定性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
- WANG Fan. Study on the interaction and thermal stability of TKX-50/additives system[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.
- [27] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-97: 炸药试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- Technology and Industry for National Defense. GJB 772A-97: Explosive Test Method [S]. Beijing: China Standard Press, 1997.

## Preparation of TKX-50/KH550 Composites and their Compatibility with Nitrocellulose

MA Long-fei, XU Bin, LIAO Xin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** To improve the compatibility of dihydroxylammonium 5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate(TKX-50) with nitrocellulose(NC), silane coupling agent (KH550) was used as the coating agent and three TKX-50/KH550 composites (TK1, TK2, TK3) were obtained. The morphology, structure and thermal stability of the composites were studied by using scanning electron microscopy (SEM), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), and differential scanning calorimetry (DSC). Accelerating rate calorimeter (ARC) and DSC were used to examine the compatibility of TKX-50/KH550 composites with NC. The results show that the apparent activation energy of thermal decomposition of the prepared TKX-50/KH550 composites are 190.03, 195.82 and 194.42 kJ·mol<sup>-1</sup> respectively higher than that of TKX-50 (138.86 kJ·mol<sup>-1</sup>), indicating the thermal stability of TKX-50 is improved by KH550 coating. In adiabatic conditions, the initial thermal decomposition temperature of the mixtures of TKX-50/KH550 composites and NC are 14.93, 18.18 and 17.90 °C respectively higher than that of TKX-50 and NC. After coated with KH550, the compatibility of TKX-50 and NC is improved, and the compatibility level of TKX-50/KH550 composites and NC is raised from Level 3 to Level 2.

**Key words:** TKX-50/KH550; composite energetic materials; NC; compatibility

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022165

(责编: 姜梅)