

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.007

PTFE / Al / MnO₂ 复合材料制备及性能

任俊凯,李裕春,方向,黄骏逸,王怀玺,宋佳星

(陆军工程大学野战工程学院,南京 210007)

摘要:采用模压烧结法制备聚四氟乙烯 (PTFE) / Al / MnO₂ 复合材料。对不同配比的 PTFE / Al / MnO₂ 试件,利用电子万能试验机测试其准静态压缩力学特性,利用高速摄影机和落锤仪测试其撞击感度,并获得试件特性落高 H50。结果显示,PTFE / Al / MnO₂ 试件的压缩强度随 PTFE 体积分数的增加而增大,PTFE 含量为 70% 时达到最大,最大真实应力为 92 MPa;不同 PTFE 含量会导致撞击发火现象产生明显差异,PTFE 含量低于 55% 的试件在撞击发火过程中有明显二段反应现象,而 PTFE 含量高于 60% 的试件未发现二段反应;撞击感度随试件中 PTFE 含量的增加而减小,PTFE 体积分数为 40% 的试件其特性落高为 48 cm,PTFE 体积分数为 70% 的试件其特性落高为 65 cm。

关键词:聚四氟乙烯 / Al / MnO₂; 准静态压缩; 落锤冲击; 发火性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0035-04

Preparation and Performance of PTFE / Al / MnO₂ Composite

Ren Junkai, Li Yuchun, Fang Xiang, Huang Junyi, Wang Huaixi, Song Jiaxing

(College of Field Engineering, Army Engineering University, Nanjing 210007, China)

Abstract : PTFE / Al / MnO₂ composite was prepared by molding and sintering method. The quasi-static compression feature of PTFE / Al / MnO₂ material molded in different proportioning was tested by universal testing machine, and the impact sensitivity was tested by drop hammer machine and high-speed photography instrument was used to get the characteristic fall height H50. The results show that the strength of PTFE / Al / MnO₂ specimens increases with the volume fraction of PTFE. Specimens with 70% PTFE have the highest strength and the maximum real stress is 92 MPa. The differences of PTFE content will lead to significant discrepancies in reaction phenomena. The specimens, in which the PTFE volume fraction is below 55%, will show an obvious two-stage-reaction phenomenon under the impact ignition conditions. In contrast, the two-stage-reaction phenomenon disappears under the condition that the PTFE volume fraction is over 60%. Impact sensitivity goes down with the increase of PTFE volume fraction. The characteristic drop height H50 of specimens with 40% PTFE is 48 cm, while the H50 of specimens with 70% PTFE is 65 cm.

Keywords : polytetrafluoroethylene / Al / MnO₂; quasi-static compression; impact sensitivity; ignition property

作为一种优异的工程塑料,聚四氟乙烯 (PTFE) 具有极好的化学稳定性、耐高低温性能、不黏性、润滑性以及电绝缘性和抗辐射性等,广泛应用于航空航天、机械、石油化工、建筑、电子电器、医疗器械和纺织等诸多领域^[1]。近年来,以 PTFE 为基体,金属、金属氧化物及硫化物、无机物、有机物和纳米粒子等为增强填料的复合材料得到广泛研究^[2-3]。这些填料的加入,在保持其原有优点的基础上,改善了

PTFE 材料的力学性能。PTFE 在 500℃ 以上高温下分解产生的具有强还原性的小分子碳氟化合物气体,能与活性金属 (Al, Mg 等) 产生氧化还原反应并释放高热,因此在 PTFE 基体中填入活性金属材料,能够改善 PTFE 材料的力学性能,并且在特殊条件下还可以引发材料间的高放热反应^[4-5]。

铝热剂作为一种传统的含能材料,在热或者机械力的作用下能够发生剧烈反应并释放大量热量,

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51673213)

通讯作者: 李裕春,副教授,主要从事战斗部设计及冲击毁伤研究 E-mail: 65107840@qq.com

收稿日期: 2018-08-02

引用格式: 任俊凯,李裕春,方向,等. PTFE / Al / MnO₂ 复合材料制备及性能 [J]. 工程塑料应用,2018,46(10):35-38.

Ren Junkai, Li Yuchun, Fang Xiang, et al. [J]. Preparation and performances of PTFE / Al / MnO₂ composite [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10): 35-38.

在民用及军用领域具有广泛的应用。但铝热反应能量释放效率较低,且一般只能作为粉末状态难以成型,这限制了铝热剂的进一步应用。以 PTFE 为基体,加入铝热剂作填料,不仅能够提高反应强度^[6],而且 PTFE 作为粘结剂,能很好地增强材料力学性能,扩展材料的应用领域。冯彬、黄骏逸、陶忠明等^[7-9]研究了 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料的制备、准静态压缩及冲击反应性能,但目前国内外并无对 PTFE/Al/MnO₂ 复合材料制备及性能的研究。

为此,笔者制备了不同配比 PTFE/Al/MnO₂ 复合材料,通过模压烧结过程制成试件,利用万能试验机及落锤仪进行准静态压缩实验及落锤撞击实验,对比研究了 PTFE/Al/MnO₂ 复合材料的准静态压缩力学性能及撞击感度。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE: 粒径 25 μm, 湖北聚氟化工科技有限公司;

Al: 粒径 1~2 μm, 纯度 > 99.9%, 湖南经天铝业高科技有限公司;

MnO₂: 1 μm, 纯度 > 99.9%, 上海乃欧纳米科技有限公司;

无水乙醇: 含量不少于 99.7%, 上海久亿化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

液压机: ZY32-1T 型, 南通中液液压有限公司;

万能试验机: WDW-10 型, 济南思达测试技术有限公司;

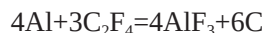
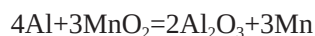
真空烘箱: FZG-8 型, 南京华奥干燥设备有限公司;

真空管式炉: SKGL-1200M 型, 上海钜晶精密仪器制造有限公司;

落锤冲击试验机: XML-15 型, 承德衡通试验检测仪器有限公司。

1.3 试验配比

复合材料组分中 Al 与 PTFE, MnO₂ 均反应, 反应方程式为:



从上述反应方程式可知, PTFE 与 Al 在体积比为 78 : 22 时完全反应, Al 与 MnO₂ 在体积比为 17 : 23 时完全反应。制备 PTFE/Al/MnO₂ 混合试剂, 假设所有组分完全反应, 即保证 Al 含量能够

与 PTFE 和 MnO₂ 完全反应, 增大 PTFE 的体积分数, 得到材料不同配比情况见表 1。

表 1 试验原材料配比

试样编号	PTFE	Al	MnO ₂
1 [#]	40	32.5	27.5
2 [#]	45	31	24
3 [#]	50	30	20
4 [#]	55	28	17
5 [#]	60	27	13

1.4 试样制备

制备 PTFE/Al/MnO₂ 试件的步骤为:

(1) 按照表 1 配比将 PTFE, Al, MnO₂ 材料称量后混合加入无水乙醇中, 机械搅拌 20 min 至材料充分混合, 最后置于真空烘箱 (60℃) 中干燥 36~48 h, 得到结块状固体混合物。

(2) 将固体混合物研磨、过筛后得到均匀的 PTFE/Al/MnO₂ 粉末, 利用成型模具及液压机将粉末压制成 Ø10 mm × 10 mm 以及 Ø10 mm × 3 mm 的圆柱体, 合模压力 60 MPa。

(3) 在真空烧结炉中将模压成型试件以 50℃/h 的速度均匀加热至 360℃, 然后在 360℃ 条件下保温 4 h, 再将试件以 50℃/h 的速度均匀降至室温, 最终得到试验所需的 PTFE/Al/MnO₂ 试件。

1.5 性能测试

按照 GB/T7314-2005, 使用万能试验机对 PTFE/Al/MnO₂ 试件 (Ø10 mm × 10 mm) 进行准静态压缩试验, 应变率为 0.01/s, 实验环境温度为 25℃。直到试件发生断裂破坏或者到达预设压力 60 kN, 并在试验过程中观测可能发生的准静压反应现象, 记录试件应力应变曲线。

按照 GJB772A-1997 中的撞击感度特性落高方法, 对 PTFE/Al/MnO₂ 试件 (Ø10 mm × 3 mm) 进行落锤试验, 最大量程 150 cm, 落锤质量 10 kg。利用高速摄影机对试件受撞击条件下的发火情况做出判定, 通过数据处理测出表征各类试件 50% 发火概率的特性落高 H50。

2 结果与分析

2.1 准静态压缩试验

(1) 试件变形分析。

在准静态压缩条件下, 随着应力的不断增加, 试件经历弹性变形、屈服、应变硬化和断裂过程^[10], 不同配比试件发生剪切破坏时其应变情况明显不同, 且试件发生应变越大, 试件的变形越明显。在进行准静态力学压缩试验时, 1[#], 2[#], 3[#] 试件在变形

程度较小时就发生失效,在试件侧面沿轴线方向斜45°(即最大剪应力方向)形成剪切裂纹,而4[#]~7[#]试件完全经历弹性变形、屈服、应变硬化和断裂过程,试件变形较大。在对1[#]~7[#]试件进行准静态压缩试验时,利用高速摄影机观测,均未发现试件出现火光放热反应。图1为1[#],3[#],5[#],7[#]四个典型试件失效形态。

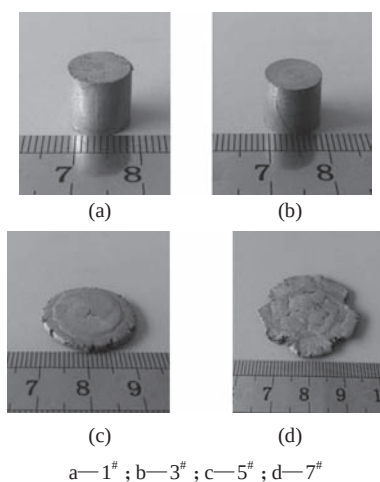


图1 部分试件失效时的形态

(2) 真实应力-应变曲线分析

图2为7组试件在准静压条件下真实应力-应变曲线,图3为1[#]~3[#]试件受压过程的真实应力-应变曲线放大图。

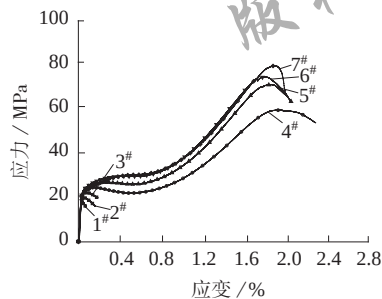


图2 试件受压过程的真实应力-应变曲线图

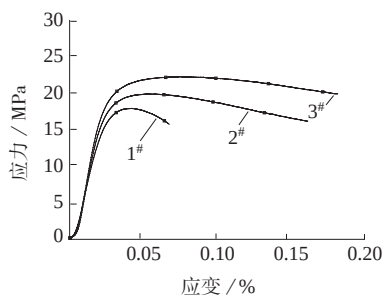


图3 试件受压过程的真实应力-应变曲线图

从图2和图3可以看出,不同含量的PTFE对试件的准静态压缩力学性能的影响较为显著。当PTFE含量增加时,试件的强度逐渐增大,7[#]试件

(PTFE含量70%)最大真实应变达到2.0%,最大真实应力达到92 MPa,而1[#]~3[#]试件(PTFE含量低于50%)材料表现为脆性,在弹性变形的末端即发生失效,最大真实应变在0.04%~0.06%之间。这是由于PTFE在试件组分中作为主要的受力成分,Al/MnO₂含量的增多会破坏PTFE基体的连续性,PTFE基体传递应力的能力受到削弱,且由于PTFE与Al, MnO₂颗粒间主要是机械结合力,颗粒与基体间的结合力较差,受到压力易产生微小缝隙^[11-12],导致材料强度降低。

2.2 落锤试验结果与分析

(1) 试件撞击发火现象分析

在利用落锤测试试件撞击感度的过程中,通过高速摄影机观察发现试件在撞击条件下可发火,且发火情况类似一种高温金属熔渣喷射过程。但试件发火反应呈现两种类别。

类别一为试件受撞击后发出火光,观察到的高温金属熔渣较少,整个反应过程极其迅速,在1500 μs以内结束反应。图4为高速摄影机拍摄的落锤在60 cm高处撞击5[#]试件发火过程。

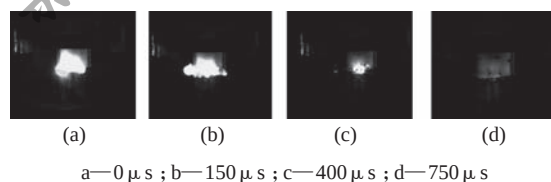


图4 5[#]试件撞击发火过程

类别二为试件受撞击后先出现较小的火光,间隔一段时间后,剧烈发光发热,反应时间较长,整个反应过程大约0.25 s~0.5 s。图5为高速摄影机拍摄的落锤在48 cm高处撞击2[#]试件发火过程。

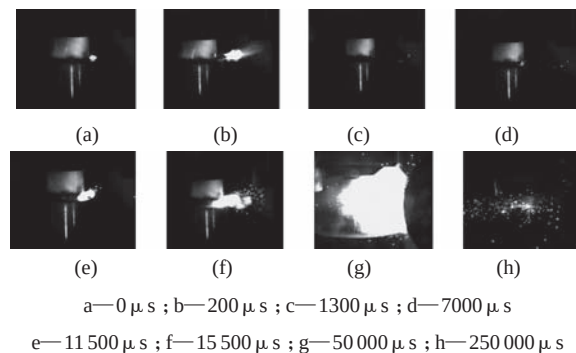


图5 2[#]试件撞击发火过程

由图5可知,在0~200 μs内,发出侧向火光,随后有零星火星出现;在200~7000 μs内,持续有零星火星飘荡,未发现试件可见的剧烈反应,将上述两个过程定为一阶段反应。在7000~3000 μs内,

可见明显火光,反应逐渐加剧,喷射大量高温金属熔渣,并在空气中剧烈燃烧,持续 0.25~0.5 s,最后在空间中观察到大量火星飘荡。将此过程定为二阶段反应。

在对所有试件撞击发火过程分析中发现,5[#], 6[#], 7[#] 试件发火反应为类别一,而 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 试件发火反应为类别二。从类别二发火现象推测发火过程: 撞击能量使 PTFE 与 Al 先发生反应释放热量(可能部分 Al 与 MnO₂ 也参与反应),释放的热量引发少部分 Al 与 MnO₂ 的反应,铝热反应持续释放热量推动后续反应越发剧烈,进而产生高热强光和高温金属熔渣。对于类别一发火现象推测: 由于试件中 PTFE 量较高而 Al 与 MnO₂ 相对较少,导致撞击引发 PTFE 与 Al 反应放出大量热,使试件中较少量的 Al 与 MnO₂ 直接反应完,故而没有后续的铝热反应过程。只是以现有的试验方法和条件无法验证上述推测,需要更先进的试验手段来获知反应原理。

(2) 撞击感度。

表 2 列出了试件的落高特性值,即落锤在该高度落下,试件有 50% 概率发火。从表 2 中可以看出, 1[#] 试件特性落高最小为 48 cm, 7[#] 试件特性落高最大为 65 cm。随着试件中 PTFE 含量的增加,试件的特性落高逐渐增加,试件发火所需的机械能逐渐增加,试件的撞击感度逐渐减小。这是由于试件中 PTFE 含量的增加会导致试件强度增大,且 PTFE 的高延展性和低硬度会吸收落锤撞击的机械能,进而使试件撞击感度降低。

表 2 试件的落高实测值

试样编号	特性落高 / cm
1 [#]	48
2 [#]	48
3 [#]	53
4 [#]	55
5 [#]	60
6 [#]	63
7 [#]	65

3 结论

主要对 PTFE/Al/MnO₂ 复合材料的制备及在不同配比下的准静态压缩力学性能和撞击感度进行了实验分析。从实验结果中可以得出:

(1) PTFE/Al/MnO₂ 复合材料的强度随 PTFE 体积分数的增加而增大, PTFE 含量 70% 的试件在准静态压缩条件下最大真实应变达到 2.0%, 最大真实应力达到 92 MPa, 而 PTFE 含量低于 50% 试件在弹性变形的末端即发生失效, 最大真实应变在

0.04%~0.06% 之间。

(2) 不同 PTFE 含量会导致撞击发火现象产生明显差异, PTFE 体积分数低于 55% 的复合材料在撞击发火过程中有明显二段反应现象, 而 PTFE 体积分高于 60% 的复合材料未发现二段反应。

(3) 撞击感度随试件中 PTFE 体积分数的增加而减小, PTFE 体积分数为 40% 的试件其特性落高仅为 48 cm, PTFE 体积分数为 70% 的试件其特性落高为 65 cm, 所有试件均能在 10 kg 落锤撞击下发火。

参考文献

- [1] 吴兴彬, 李大永, 唐伟琴. 聚四氟乙烯复合材料力学性能研究与有限元分析[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(2): 74-77.
Wu Xingbin, Li Dayong, Tang Weiqin. Study on mechanical properties and FEM analysis of PTFE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2): 74-77.
- [2] 夏俊, 王学军, 王维东. 聚四氟乙烯材料相关标准现状与趋势[J]. 塑料工业, 2014, 42(4): 124-129.
Xia Jun, Wang Xuejun, Wang Weidong. Status and study trend of related standards of PTFE materials[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(4): 124-129.
- [3] 张先峰, 赵晓宁. 多功能含能结构材料研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 731-739.
Zhang Xianfeng, Zhao Xiaoning. Review on multifunctional energetic structural materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(6): 731-739.
- [4] 廖立. 聚四氟乙烯加工技术、填充改性及应用进展[J]. 当代化工, 2010, 39(6): 723-725.
Liao Li. Advances in processing technology, modification and application of polytetrafluoroethylene[J]. Contemporary Chemical Industry, 2010, 39(6): 723-725.
- [5] 徐松林, 阳世清. 填充改性聚四氟乙烯的力学性能研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008(6): 8-12.
Xu Songlin, Yang Shiqing. Research advance in mechanical performance of filled PTFE composite[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008(6): 8-12.
- [6] 李玲琴, 武静博. Mg-Al/PTFE 混合物的爆炸性质[J]. 化工中间体, 2014, 10(5): 30-33+39.
Li Lingqin, Wu Jingbo. Explosive properties of the Mg-Al/PTFE composition[J]. Chemical Intermediate, 2014, 10(5): 30-33+39.
- [7] 冯彬, 方向, 李裕春, 等. 10^{-2} s^{-1} 压缩应变率下 Al-Teflon 的反应现象[J]. 含能材料, 2016, 24(6): 599-603.
Feng Bin, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Reaction of Al-Teflon under 10^{-2} s^{-1} compression strain rate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(6): 599-603.
- [8] 黄骏逸, 方向, 李裕春, 等. PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(8): 6-10.

(下转第 43 页)

- [3] 刘婷,陆绍荣,王一靓,等. 剑麻纤维 / 聚丙烯木塑复合材料的热氧化性能研究 [J]. 塑料科技, 2010, 38(4):65–68.
Liu Ting, Lu Shaorong, Wang Yiliang, et al. Study on thermal-oxidative aging properties of sisal fiber / polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(4):65–68.
- [4] 李新功,郑霞,吴义强,等. 竹纤维增强聚乳酸复合材料热老化性能 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(5):101–106.
Li Xingong, Zheng Xia, Wu Yiqiang, et al. Thermal aging properties of bamboo fibers reinforced polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(5):101–106.
- [5] 王林娜,蔡建臣,薛平. 木塑复合材料加速老化性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2):63–66.
Wang Linna, Cai Jianchen, Xue Ping. Study on accelerated aging properties of wood plastic composite[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):63–66.
- [6] Lee Chiahuang, Hung Kechang, Chen Yonglong, et al. Effects of polymeric matrix on accelerated UV weathering properties of wood-plastic composites[J]. Holzforschung, 2012, 66(8):981–987.
- [7] 胡晗,吴章康,王云,等. 3 种木塑复合材料的耐老化性能比较 [J]. 浙江农林大学学报, 2014, 31(1):117–121.
Hu Han, Wu Zhangkang, Wang Yun, et al. Surface properties of biomass fiber / polyethylene composites with accelerated ultraviolet weathering[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2014, 31(1):117–121.
- [8] Pilarski J M, Matuana L M. Durability of wood flour-plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling:II.high density polyethylene matrix[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1):35–39.
- [9] 周叶星,黄舒晨,苏国基,等. 冻融循环老化降低竹粉 / 聚丙烯发泡复合材料性能 [J]. 农业工程学报, 2014, 30(10):285–292.
Zhou Xiaying, Huang Shusheng, Su Guoji, et al. Freeze-thaw cycles weathering degrading properties of bamboo flour-polypropylene foamed composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(10):285–292.
- [10] Schirp A, Wolcott M P. Influence of fungal decay and moisture absorption on mechanical properties of extruded wood-plastic composites[J]. Wood and Fiber Science, 2005, 37(4):643–652.
- [11] Zhou Xiaying, Huang Shusheng, Yu Yan, et al. Outdoor natural weathering of bamboo flour / polypropylene foamed composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(19):1835–1846.
- [12] 谢枫,金玲莉,涂娟,等. 茶废弃物综合利用研究进展 [J]. 中国农学通报, 2015, 31(1):140–145.
Xie Feng, Jin Lingli, Tu Juan, et al. Comprehensive Utilization of Tea Waste:A Review[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31(1):140–145.
- [13] Mattos B D, Misso A L, De Cademartori P H G, et al. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles[J]. Construction and Building Materials, 2014, 61:60–68.
- [14] 龚新怀,赵升云,陈良璧,等. 茶生物质 / 聚丙烯复合材料的制备与性能研究 [J]. 材料导报, 2016, 30(24):48–53.
Gong Xinhui, Zhao Shengyun, Chen Liangbi, et al. Preparation and properties of wasted tea biomass / polypropylene composites[J]. Materials Review, 2016, 30(24):48–53.
- [15] 龚新怀,赵升云,陈良璧. 茶粉 / 聚丙烯复合材料加速老化性能 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(12):308–314.
Gong Xinhui, Zhao Shengyun, Chen Liangbi, et al. Properties of accelerated weathering of tea stalk / polypropylene composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(12):308–314.
- [16] 龚新怀,陈良璧. 茶粉 / 聚丙烯复合材料自然老化性能 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(7):1437–1445.
Gong Xinhui, Chen Liangbi. Performances of tea dust / polypropylene composites under natural weathering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7):1437–1445.
- [17] Fabiyi J S. Chemistry of wood plastics composite weath[ing][D]. Idaho: College of Engineering, University of Idaho, 2007.
- [18] Panthapulakkal S, Law S, Sain M. Effect of water absorption, freezing and thawing, and photo-aging on flexural properties of extruded HDPE / rice Husk composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(5):3619–3625.

.....
(上接第 38 页)

- Huang Junyi, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Properties of PTFE / Al / Fe_2O_3 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8):6–10.
- [9] 陶忠明,方向,李裕春,等. Al / Fe_2O_3 / PTFE 反应材料制备及性能 [J]. 含能材料, 2016, 24(8):781–786.
Tao Zhongming, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Preparation and performances of the reactive Al / Fe_2O_3 / PTFE material[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(8):781–786.
- [10] 张招柱,曹佩弦,王坤,等. PTFE 复合材料的摩擦学性能及力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005(2):189–192.
Zhang Zhaozhu, Cao Peixian, Wang Kun, et al. Study ontribological and mechanical properties of PTFE composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(2):189–192.
- [11] 徐松林,阳世清,张炜,等. PTFE / Al 含能复合物的本构关系 [J]. 爆炸与冲击, 2010, 30(4):439–444.
Xu Songlin, Yang Shiqing, Zhang Wei, et al. A constitutive relation for a pressed PTFE / Al energetic composite material[J]. Explosion and Shock Waves, 2010, 30(4):439–444.
- [12] 乔良,涂建,赵利军,等. Al / W / PTFE 粒径级配关系对材料强度影响的实验研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2014(6):17–21.
Qiao Liang, Tu Jian, Zhao Lijun, et al. Influence of particle size grading on strength of Al / W / PTFE composite[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2014(6):17–21.