

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.002

PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料的性能^{*}

黄骏逸, 方向, 李裕春, 王怀玺, 宋佳星

(解放军理工大学野战工程学院, 南京 210007)

摘要: 研究了以聚四氟乙烯 (PTFE) 为基体, Al/Fe₂O₃ 混合物为填料的复合材料的准静态压缩性能和撞击感度, 探讨了不同烧结温度和不同 PTFE 含量对复合材料性能的影响。结果表明, 随着 PTFE 含量以及烧结温度的增加, 材料强度均呈现先增加后降低的趋势。PTFE 质量分数在 70% 和 80% 的 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料在烧结温度 340~370℃ 的范围时, 能够在准静态压缩过程中产生剧烈反应, 发出爆炸声和明亮的火光。370℃ 烧结的 PTFE 质量分数为 70% 的复合材料的撞击感度最高, 特性落高值仅有 37 cm, 非常敏感。在同一烧结温度下, 随着 PTFE 含量的增加, 复合材料的撞击感度先增加后降低; PTFE 含量相同时, 随烧结温度的增加, 材料撞击感度为先增加后降低。

关键词: 聚四氟乙烯; Al/Fe₂O₃; 力学性能; 反应特性; 撞击感度

中图分类号: TJ55 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0006-05

Properties of PTFE/Al/Fe₂O₃ Composites

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

(Institute of Battlefield Engineering, PLA Univ of Sci & Tech, Nanjing, 210007, China)

Abstract: The quasi-static compressive properties and impact sensitivity of polytetrafluoroethylene (PTFE) / Al / Fe₂O₃ composites were studied. The effects of different sintering temperatures and different PTFE contents on the properties of the composites were discussed. The results show that with the increase of PTFE content and sintering temperature, the strength of the composites increases first and then decreases. PTFE / Al / Fe₂O₃ composites with 70% and 80% PTFE content can react violently under quasi-static compression in the sintering temperature of 340~370 °C, with explosions and bright fire. The impact sensitivity of material (70% PTFE) sintered at 370 °C is the highest, and the characteristic drop value is just 37 cm, that is, this material is very sensitive to impact. At the same sintering temperature, with the increase of PTFE content, the impact sensitivity of the materials increase first and then decrease. When the PTFE content is fixed, the sensitivity of the materials increase first and then decrease with the increase of the sintering temperature.

Keywords: polytetrafluoroethylene; Al/Fe₂O₃; mechanical property; reaction characteristic; impact sensitivity

聚四氟乙烯 (PTFE) 具有很强的耐腐蚀性、热稳定性和自润滑性, 是一种优异的工程塑料, 俗称“塑料王”。近年来, 以 PTFE 为基体, Al₂O₃, SiC, CdO, SiO₂, 玻璃纤维、碳纤维、聚苯酯、硫酸钙晶须、PbO, Cu₂O 和金属粉等作为增强填料的复合材料得到广泛的关注和研究^[1-5]。这些填料的加入, 大大增加了材料的硬度、强度和耐磨损性, 提高了 PTFE 的物理性能, 但忽视了 PTFE 的反应性能。由于氟-碳共价键的键能较高 (431~515 kJ/mol), 普遍认为 PTFE 非常稳定, 通常不会与其它材料发生反应。但 PTFE 在 500℃ 以上高温下分解的小分子氟碳化合物气体 (如四氟乙烯、六氟丙烯、八氟丁烯及与空气中的氧相结合的氟光气等) 具有强还原性, 能与活性金属 (Al, Mg, Ni, Mo 等) 发生高放热氧化还

原反应^[6-7]。因此, 向 PTFE 基体中加入含活性金属的填料, 不仅能增强材料的力学性能, 还能在一定条件下引发高放热反应。而 Al/Fe₂O₃ 是一种传统的铝热剂, 其能量密度高、安全性好, 有着广阔的应用前景。但铝热反应能量释放效率较低^[8], 且一般只作为粉末状态使用难以成形。在 Al/Fe₂O₃ 基础上加入适当 PTFE 不仅能够大大提高反应强度且 10% 的 PTFE 就能使达到放热峰值的时间缩小两个量级^[9], 能量释放效率更高, PTFE 还能作为粘结剂, 大大增强材料的力学性能, 使其作为高强度的反应材料在军工、民用领域有更大的应用前景。尤其是在军

^{*} 国家自然科学基金项目 (51673213)

联系人: 方向, 教授, 博士生导师, 从事含能材料性能研究

收稿日期: 2017-06-04

用方面,将此复合材料加工成药型罩、弹丸等战斗部件,不仅能够利用动能击中目标,还能够受压过程中发生爆炸反应,对目标造成二次杀伤。

笔者研究了以 PTFE 为基体, Al/Fe₂O₃ 混合物为填料的复合材料的准静态压缩性能和撞击感度,探讨了不同烧结温度 and 不同 PTFE 含量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE : 25 μm , 上海三爱富新材料股份有限公司;

Al (1 ~ 2 μm), Fe₂O₃ (3 ~ 5 μm): 湖南经天铝业科技有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 南通市耀鑫化工有限公司。

1.2 仪器及设备

液压机: FLS30T 型, 泰州市荣美液压机械制造有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT5105 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

真空烘箱: DZG-6050 型, 杭州卓驰仪器有限公司;

管式炉: TL1200 型, 广州儒瑞科技有限公司;

落锤冲击试验机: JL-30000 型, 济南商泰试验仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PTFE, Al, Fe₂O₃ 粉末按照一定质量比称量, 其具体配比见表 1。混合后置于适量无水乙醇中搅拌 20 min, 于真空烘箱中干燥 48 h, 过筛得到均匀的 PTFE/Al/Fe₂O₃ 粉末, 使用液压机将粉末模压成型为 $\varnothing 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ (准静态压缩实验) 和 $\varnothing 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ (落锤冲击实验) 的圆柱体, 压力 60 MPa, 保压 20 s。将制备的圆柱体试件置于真空管式炉中以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率加热到烧结温度, 保温 4 h, 然后以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的冷却速度冷却至室温。将烧结温度设置为 330, 340, 350, 360, 370, 380 $^{\circ}\text{C}$ 。其具体的工艺流程图如图 1 所示。

表 1 试验原材料配比

试样编号	PTFE 质量分数	Al 质量分数	Fe ₂ O ₃ 质量分数
1 [#]	40	33.6	26.4
2 [#]	50	28	22
3 [#]	60	22.4	17.6
4 [#]	70	16.8	13.2
5 [#]	80	11.2	8.8
6 [#]	100	0	0

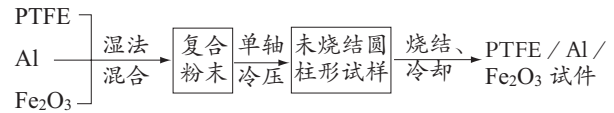


图 1 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料制备工艺流程图

1.4 性能测试

按照 GB/T 7314-2005, 采用微机控制电子万能试验机对试样进行准静态压缩实验, 并在压缩测试中观测材料可能发生的准静压反应现象。

依据 GJB 772A-1997 601.2 使用落锤仪测试材料的撞击感度, 落锤质量 10 kg, 最大落高 1.5 m。并使用高速摄影精确判定材料是否发火。性能测试均在室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 完成, 相同试验重复 10 次。

2 结果与讨论

2.1 准静态压缩力学性能

(1) 不同 PTFE 含量的影响。

由于在不同烧结温度下, 随着 PTFE 含量的变化, 材料的压缩性能变化趋势基本相同, 因此, 以烧结温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 考察不同 PTFE 含量对 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料压缩性能的影响。图 2 为烧结温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 6 种试样受压过程的真实应力-应变曲线图。

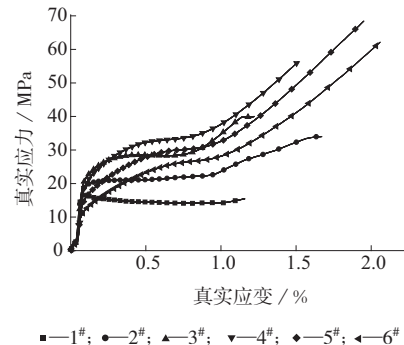


图 2 6 种试样受压过程的真实应力-应变曲线图 (烧结温度 350 $^{\circ}\text{C}$)

从图 2 可以看出, 6 种材料在受压过程中都经历了弹性变形、塑性变形以及断裂三个阶段。在弹性变形阶段, 6 种材料的应力应变曲线基本重叠, 这是由于弹性变形主要由 PTFE 基体中较软的无定型态部分承担, 主要表现为无定型态非晶区的层间滑移, 这一过程是可逆的^[10]。但 Al/Fe₂O₃ 颗粒的加入, 会提高材料的屈服强度, 如纯 PTFE 的屈服强度大约为 10 MPa, 而 1[#]~5[#] 材料屈服强度集中在 15 ~ 18 MPa。材料在屈服以后, 转入塑性变形阶段。在这一阶段, 1[#] 材料强度逐渐降低, 而 2[#] 材料在经过屈服滑移后, 在真实应变 1.0% 处又重新表现出了抵御变形的能力, 也就是应变硬化现象。随着 PTFE 含量的增加, 应变硬化现象更加明显。当材料达到

其最大强度时,出现断裂。而6种试样在断裂时所达到的最大真实应变与PTFE含量大体上呈现出正相关的趋势,即PTFE含量越高,复合材料延展性越好,所能达到的最大真实应变越大,这说明复合材料在受压时,PTFE是主要的受力组分。

(2) 不同烧结温度的影响。

烧结是PTFE基复合材料成型过程中的重要环节,烧结温度主要通过改变PTFE基体的分子量和结晶度来对材料的物理、力学性能产生影响。同样,不同烧结温度对6种试样力学性能的变化趋势具有一致性,因此,以4[#]试样为例,说明烧结温度对PTFE/Al/Fe₂O₃复合材料力学性能的影响。4[#]试样在不同烧结温度下的真实应力-应变曲线见图3。

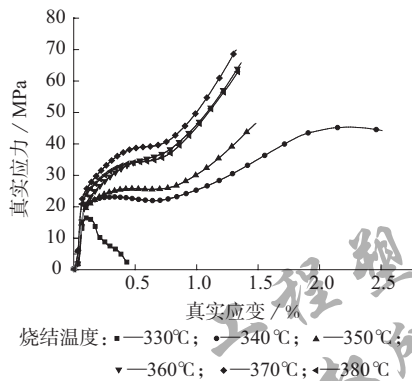


图3 4[#]试样在不同烧结温度下的真实应力-应变曲线图

从图3可以看出,烧结温度对复合材料力学性能影响显著。随着烧结温度的增加,复合材料强度先增加后降低,尤其是烧结温度在330℃时,复合材料经过弹性变形阶段以后随即失效,试样出现开裂,完全丧失抵御变形的能力。不同烧结温度下的复合材料其弹性变形阶段不同,这是由于烧结温度会对PTFE的结晶度以及分子量产生作用,进而影响前面提到的无定型态非晶区的层间滑移,从而表现为弹性阶段出现差别。烧结温度还对复合材料的刚度有影响,刚度即复合材料抵御变形的能力,实现相同的变形,所需应力大者刚度高。随着温度的变化,复合材料刚度的变化趋势与强度具有一致性,均是先升高后降低,在370℃达到最大。

(3) 配比和烧结温度对复合材料强度的影响。

综合PTFE/Al/Fe₂O₃复合材料在不同烧结温度和不同材料配比情况下的压缩性能,表2列出6种试样在不同烧结温度下所能承受的最大真实应力。从表2可以得出以下分析结果。

在同一烧结温度下,随着PTFE含量的增加,复

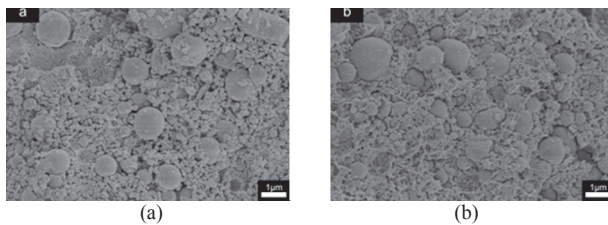
表2 6种试样所能承受的最大真实应力 MPa

试样 编号	烧结温度 / °C					
	330	340	350	360	370	380
1 [#]	9	13	15	17	18	17
2 [#]	10	16	28	33	37	35
3 [#]	14	18	37	44	49	44
4 [#]	15	42	45	66	67	64
5 [#]	15	46	64	68	80	61
6 [#]	12	35	60	63	70	52

合材料所能承受的最大真实应力先增加后降低。相比纯PTFE,加入适量的Al/Fe₂O₃,能与PTFE互相粘结,起到刚性支撑点的作用,当复合材料受到压缩时,Al和Fe₂O₃颗粒能够承受一部分由PTFE基体传导过来的压力,因此,复合材料的强度得到提高。以370℃为例,纯PTFE强度为70 MPa,而加入20%的Al/Fe₂O₃复合材料(5[#])能将强度提高到80 MPa,提高14.3%。而随着Al/Fe₂O₃的增加,PTFE基体不能完全包裹Al和Fe₂O₃颗粒,颗粒之间会形成团聚现象,且存在空隙。当有外力作用于材料时,颗粒界面接触处和材料内部的空隙很容易发生错位,形成剪应力,甚至应力集中,导致复合材料很快失效,强度降低。且过量的Al/Fe₂O₃会影响PTFE基体的连续性,导致孔洞的产生,基体与颗粒之间结合不紧密,当受压时,颗粒会出现“脱粘”,承压能力变弱。如60%的Al/Fe₂O₃混合物(1[#])加入后,强度普遍低于30 MPa,远低于纯PTFE。

对于同一配比的材料,随着烧结温度的增加,材料所能承受的最大应力先增加后降低,且均在370℃左右达到最大值。在330℃时,6种配比的材料均在较低的应力水平上(≤15 MPa)就出现了开裂损坏,强度很低。这是由于PTFE的熔点为327℃,330℃的烧结温度可能造成材料再结晶不完全,结晶度偏低,Feng Bin等^[11]利用密度法测出该温度下PTFE结晶度仅有35%。较低的烧结温度也会造成PTFE基体流动缓慢,不能很好地对Al/Fe₂O₃颗粒进行包覆,从而造成基体与填料之间结合不紧密,导致强度降低。图4示出4[#]试样在330℃和370℃温度下烧结后的SEM照片,两者对比可以看出,330℃下PTFE基体孔洞较多,填料与基体之间空隙明显,填料颗粒大多裸露在基体之上,未形成有效包覆,而370℃下填料与基体结合更加紧密,基体更加均匀。因此,随着烧结温度的上升,材料强度逐渐增加。但过高的烧结温度会使得PTFE分解,分子量降低,分子链长度变短,同时,PTFE晶体体

积减小,晶区更加分散,PTFE 基体完整性遭到破坏,导致整体材料力学性能降低。烧结温度对高含量 PTFE 的材料影响更加显著。如 1[#]~4[#] 试样在烧结温度达到 360℃后强度变化较小,而 5[#] 和 6[#] 试样在同一温度范围内强度波动更大,印证了烧结温度主要是通过影响 PTFE 基体的性质来对复合材料施加影响。

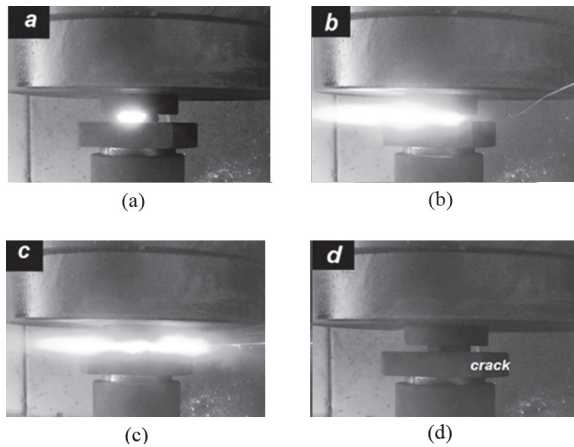


a—330℃; b—370℃

图4 4[#] 试样在不同温度烧结后的 SEM 照片

2.2 准静态压缩反应性能

在试验中发现,对于某些配比的 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料,在特定烧结温度下能够在准静态压缩过程中发生反应,伴随着巨大的爆炸声和明亮的火光。图5示出复合材料的准静压反应过程。反应总是从试件的边缘引发,再逐渐传至试样中心,整个过程持续大约3~4 s。由于发生反应的试样均为高 PTFE 含量,即 PTFE 过量,因此,反应结束后会有大量未反应部分残余,在试样外侧形成张开型裂口,如图5d所示。反应是 PTFE、Al、Fe₂O₃ 三者之间复杂的化学作用产生的。



a—反应起始点; b—反应由试样边缘向中心传播;
c—剧烈的反应; d—反应结束后形成的裂口

图5 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料准静态压缩反应过程

图6示出 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料反应情况。其中,不发火是指在10次重复试验中均未见反应现象,一定发火是指10次试验均发生反应,部分发火指介于前两者之间,部分发火的次数均为5次,概率

在50%。从图6可看出,只有4[#]和5[#]两种配比的材料在烧结温度为340~370℃的情况下才能发生反应。而这个区间的材料均对应着较高的强度,所以,复合材料的力学性能对复合材料是否发火具有较大影响。同时,只有强度是不够的,如380℃烧结的材料同样具有较高强度,但并没有反应产生。这是由于在这个温度下 PTFE 开始分解,分子链断裂,复合材料的整体性遭到破坏,影响了反应的进行。

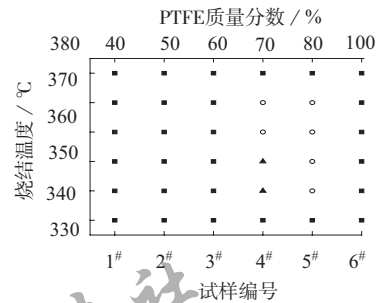


图6 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料反应情况示意图

2.3 撞击感度

对于能够在准静态压缩情况下发生剧烈爆炸反应的复合材料来说,必须关注其安全性。表3列出6种试样的特性落高值,即落锤在此高度落下,材料有50%的几率发火。从表3可以看出:330℃烧结的材料特性落高值均大于150 cm,撞击感度较差,这是由于这些材料强度太低,在落锤的冲击下快速分裂破坏,来不及产生反应;在能够发火的材料中,370℃烧结的4[#]试样撞击感度最高,特性落高值仅有37 cm,非常敏感,因此,在使用这类材料时必须加强保护,防止意外发生;在相同的烧结温度下,随着 PTFE 含量的增加,复合材料的特性落高值先减小后增加,4[#]试样最为敏感;在 PTFE 含量相同时,随着烧结温度的增加,复合材料的特性落高值先减小后增加,370℃时撞击感度最高。

表3 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料特性落高值 cm

试样 编号	烧结温度 / °C					
	330	340	350	360	370	380
1 [#]	>150	98	76	70	63	72
2 [#]	>150	85	72	66	55	68
3 [#]	>150	76	59	55	50	56
4 [#]	>150	68	45	41	37	52
5 [#]	>150	106	99	81	74	92
6 [#]	>150	>150	>150	>150	>150	>150

3 结论

研究了 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料在不同配比及不同烧结温度下的准静态压缩力学性能、反应性能以及撞击感度。

(1) 随着复合材料中 PTFE 含量的增加,复合材料强度先增加后降低。向 PTFE 适当地加入 Al/Fe₂O₃ 能够增强复合材料强度,但过多的填料会破坏 PTFE 基体的连续性和完整性,导致强度降低。

(2) 随着烧结温度的增加,复合材料强度先增加后降低。适当增加烧结温度,能使 PTFE 结晶度增加,基体包覆填料颗粒更加充分均匀,材料强度更高。但过高的烧结温度会使 PTFE 基体分解,分子链断裂,导致复合材料整体强度降低。

(3) PTFE 质量分数在 70% 和 80% 的 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料在烧结温度 340~370℃ 的范围内时,能够在准静态压缩过程中产生剧烈反应,发出爆炸声和明亮的火光。

(4) 370℃ 烧结的 4[#](70% PTFE) 试样撞击感度最高,特性落高值仅有 37 cm,非常敏感。在同一烧结温度下,随着 PTFE 含量的增加,PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料的撞击感度先增加后降低;PTFE 含量相同时,随着烧结温度的增加,撞击感度表现为先增加后降低。

综上所述,不同配比及不同烧结温度下 PTFE/Al/Fe₂O₃ 复合材料特性差异较大,在军用战斗部应用中,通过调整材料配比、工艺等能够使同一战斗部根据不同情境达到扰敌(高强度闪光)、引起不适(低压力冲击波、高温脉冲)、失能(冲击波或含能破片致残)直至致死的效果,在军用领域有很大的应用前景。

参考文献

- [1] 张军凯,王鹏超,王亮,等.硫酸钙晶须填充 PTFE 复合材料的摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封,2011,36(10):13-15.
Zhang Junkai, Wang Pengchao, Wang Liang, et al. Tribological properties of PTFE composites filled with calcium sulphate whiskers[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36(10):13-15.
- [2] 解挺,江凯,丁亚. 填料粒径对 Cu/PTFE 复合材料摩擦学性能影响的数值模拟[J]. 摩擦学学报,2016,36(1):35-41.
Xie Ting, Jiang Kai, Ding Ya. Numerical simulation of influence of filler size on tribological properties of Cu/PTFE composites[J]. Tribology, 2016, 36(1):35-41.
- [3] 何春霞,路琴,张静,等. 三种碳纳米材料改性 PTFE 复合材料摩擦磨损特性[J]. 材料科学与工程学报,2010(2):186-188.
He Chunxia, Lu Qin, Zhang Jing, et al. Friction and wear properties of PTFE filled with three kinds of nanostructured carbon materials[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2010(2):186-188.
- [4] 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,2005,21(2):189-192.
Zhang Zhaozhu, Cao Peixian, Wang Kun, et al. Study on tribological and mechanical properties of PTFE composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(2):189-192.
- [5] 索进平,肖建中. 制备工艺对 PTFE 复合材料硬度的影响[J]. 润滑与密封,2005(3):78-80.
Suo Jinping, Xiao Jianzhong. Effect of fabrication process on the hardness of PTFE matrix composites[J]. Lubrication Engineering, 2005(3):78-80.
- [6] 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(6):8-12.
Xu Songlin, Yang Shiqing. Research advance in mechanical performance of filled PTFE composite[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(6):8-12.
- [7] 李玲琴,武静博. Mg-Al/PTFE 混合物的爆炸性质[J]. 化工中间体,2014(5):30-33.
Li Lingqin, Wu Jingbo. Explosive properties of the Mg-Al/PTFE composition[J]. Chemical Intermediate, 2014(5):30-33.
- [8] 安亭,赵凤起,肖立柏. 高反应活性纳米含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报,2010,33(3):55-62.
An Ting, Zhao Fengqi, Xiao Libai. Progress of study on high activity nano-energetic materials[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(3):55-62.
- [9] Petersberg S. Shock induced chemical processing[M]. Washington:US Army Research Office, 1997:73-76.
- [10] Jordan J L, Siviour C R, Foley J R, et al. Compressive properties of extruded polytetrafluoroethylene[J]. Polymer, 2007, 48(14):4184-4195.
- [11] Feng Bin, Li Yuchun, Wu Shuangzhang, et al. A crack-induced initiation mechanism of Al-PTFE under quasi-static compression and the investigation of influencing factors[J]. Materials & Design, 2016, 108:411-417.

独山子石化四项树脂产品科研项目通过验收

由独山子石化公司研究院承担的四项树脂产品开发类科研项目已顺利通过专家验收,实现了钛系双峰小中空料、PE100 管件料及系列三元共聚聚丙烯(PP)料等高端树脂专用料开发,市场前景良好。专家认为,该院开发的 HD5503GA 是国内独家钛系双峰结构小型中空专用料,具有耐化学药品性优异、成型加工能耗低等特性。TUB121N3000M(B)实现了国内首个高耐压 PE 管件专用料的自主开发,产品制品静液压、慢速开裂试验、快速开裂试验

均符合 ISO4437-3 燃气管道系统配件原材料标准要求。突破工艺包限制,通过装置改造、优化操作等形成了三元共聚 PP 专用料系列产品成套技术。开发的双向拉伸 BOPP 膜热封层专用料 TF1005、CPP 复合膜热封层专用料 TF1007、CPP 镀铝膜热封层专用料 TF1007D 应用于薄膜领域,满足用户需求,得到了市场认可。科研项目还涵盖材料界研究前沿热点,探索石墨烯的塑料树脂改性应用。科研项目的组织实施及科研开发成果为独石化化工产品高端化战略提供支撑。
(中国石化新闻中心)