

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.020

PTFE / Al / Al₂O₃ 反应材料的力学性能与反应特性

吴家祥,方向,李裕春,黄骏逸,于钟深,张军

(陆军工程大学野战工程学院,南京 210007)

摘要:为研究以聚四氟乙烯 (PTFE) / Al 为基体, Al₂O₃ 为添加剂的反应材料的力学性能与反应特性,利用准静态压缩实验和同步热分析实验,得到了材料的应力应变数据和热重-差示扫描量热曲线,对比研究了 PTFE / Al / Al₂O₃ 三元反应材料的准静压力学性能与静态释能特性。结果表明,加入适量的 Al₂O₃ 可以提高 PTFE / Al 材料强度,然而过量的 Al₂O₃ 会使材料强度降低;纳米级 Al 颗粒和纳米级 Al₂O₃ 均能够与 PTFE 发生反应,而当粒径由纳米级增大至微米级时,反应剧烈程度大幅降低;PTFE / Al (1 μm) / Al₂O₃ (30 nm) 样品主反应放热量为 7.86 J/g,而 PTFE / Al (1 μm) 样品主反应放热量仅为 0.93 J/g,即 PTFE / Al 中添加纳米级的 Al₂O₃ 能够增加反应释放能量,使材料反应更加剧烈。

关键词:聚四氟乙烯;反应特性;粒径;力学性能;静态释能特性

中图分类号: O341, O389 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0105-05

Mechanical Properties and Reaction Characteristics of PTFE / Al / Al₂O₃ Reactive Materials

Wu Jiaxiang, Fang Xiang, Li Yuchun, Huang Junyi, Yu Zhongshen, Zhang Jun

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

Abstract : To study the mechanical properties and reaction characteristics of composites with polytetrafluoroethylene (PTFE) / Al as matrix and Al₂O₃ as additive, the stress-strain data and TG-DSC curves of composites were obtained by quasi-static compression test and synchronous thermal analysis test. The quasi-static compression mechanical properties and static energy release characteristics of PTFE / Al / Al₂O₃ ternary reactive materials were studied. Results showed that the strength of composites could be improved by adding proper amount of Al₂O₃, but the strength could be decreased by excessive amount of Al₂O₃. Both nano-Al particle and nano-Al₂O₃ could react with PTFE, and the reaction intensity decreased significantly as the particle size increased from nano-scale to micron-scale. The exothermic energy of the main reaction of PTFE / Al (1 μm) / Al₂O₃ (30 nm) was 7.86 J/g, and that of PTFE / Al (1 μm) was only 0.93 J/g. Adding nano-Al₂O₃ to PTFE / Al composite could enhance the reaction released energy and make the reaction more violent.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; reaction characteristic ; particle size ; mechanical property ; static energy release characteristic

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种常见的半晶高分子聚合物,分子为完全直链型,没有支链结构,具有极强的抗腐蚀性、电绝缘性、自润滑性以及物理、化学稳定性,又被称为“塑料之王”。由于氟原子在所有元素中负电性最高,氟聚物在受热分解时,会释放具有强氧化性的含氟自由基,而 PTFE 在所有氟聚物中氟含量最高,因此适合应用于反应材料中作为氧

化剂^[1]。

相比于炸药和推进剂等传统的含能材料,PTFE 基反应材料具有力学性能优、能量密度高、安全稳定性强、制备方法简易等特性,可在冲击荷载下发生活化反应,生成新的物质并释放大热量^[2-3]。国内外学者通过在 PTFE 中加入不同活泼金属开展了大量实验研究^[4-7],而在多种氟聚物-金属材料中,聚

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,主要研究方向为战斗部设计及冲击毁伤 E-mail: 65107840@qq.com

收稿日期: 2018-09-15

引用格式: 吴家祥,方向,李裕春,等. PTFE / Al / Al₂O₃ 反应材料的力学性能与反应特性 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):105-109.

Wu Jiaxiang, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Mechanical properties and reaction characteristics of PTFE / Al / Al₂O₃ reactive materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):105-109.

四氟乙烯 (PTFE)/Al 作为一种典型的反应材料,受到更为广泛的关注与研究。R. Ames 等^[8-9]研究了 PTFE/Al 反应材料的冲击引发和能量释放特性;黄骏逸等^[10]研究了 PTFE/Al/Fe₂O₃ 反应材料的力学性能和撞击感度;徐松林等^[11]借助准静态压缩实验和分离式霍普金森杆实验 (SHPB),拟合出基于 Johnson-Cook 模型的 PTFE/Al 本构方程;周杰等^[12]借助准静态密闭反应容器对 PTFE/Al/W 反应材料的冲击释能特性进行了测试,发现反应材料的初始反应压力阈值和释放能量持续时间受到材料粒径和准静态压缩性能的影响。

在 PTFE/Al 中加入不同添加剂可对反应材料的性能产生不同影响,其中以金属颗粒作为添加剂最为常见,典型的如 W 颗粒,然而 W 在材料体系中仅作为质量载体,并不能参与反应,从而导致材料能量密度降低。M. L. Pantoya 等^[13]在研究纳米级和微米级 Al 粉对 PTFE/Al 热分解过程的影响时发现,纳米级 Al 颗粒表面的 Al₂O₃ 能够和 PTFE 发生预点火反应,因此可考虑使用 Al₂O₃ 作为添加剂,同时 Al₂O₃ 作为一种优良的陶瓷材料,具有极高的硬度,在提高材料能量密度的同时也可增强其力学性能。由于原料配比和粒径对材料性能具有很大影响,笔者制备了不同配比和不同粒径条件下的 PTFE/Al/Al₂O₃ 样品,利用准静态压缩实验和同步热分析实验,得到材料的应力应变数据和热重-差示扫描量热 (TG-DSC) 曲线,对比研究了原料配比和粒径对 PTFE/Al/Al₂O₃ 三元反应材料准静压力学性能与静态释能特性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

Al: 50 nm, 1 μm, 上海超微纳米科技有限公司;

Al₂O₃: 30 nm, 1 μm, 上海乃欧纳米科技有限公司;

PTFE: 25 μm, 上海三爱富新材料股份有限公司。

1.2 仪器及设备

液压机: FLS-30T 型, 泰州荣美液压机械制造有限公司;

万能试验机: CMT5105 型, 美特斯工业系统有限公司;

真空烧结炉: TL1200 型, 南京博蕴通仪器科技有限公司;

真空烘箱: DZG-6050 型, 杭州卓驰仪器有限公司;

差示扫描热分析仪: STA449F3 型, 德国 NETZSCH 公司;

超声震荡器: DL-360B 型, 上海之信仪器有限公司。

1.3 试样制备

准静态压缩实验试件: 选择粒径均为 1 μm 的 Al 和 Al₂O₃, 与 PTFE 按照表 1 配比进行混合, 混合后置于乙醇溶液中机械搅拌 20 min, 接着放入真空烘箱中干燥烘干; 利用液压机将干燥粉末压制为 Φ10 mm × 10 mm 的圆柱形试件, 模压压力 300 MPa, 保压 60 s; 最后将试件胚体进行烧结, 升温速率 90℃/h, 降温速率为 50℃/h, 烧结温度 360℃, 烧结时间为 6 h。

同步热分析实验样品: 将 PTFE/Al (50 nm) 和 PTFE/Al (1 μm) 两种混料均按照质量比 26/74 混合, PTFE/Al (50 nm)/Al₂O₃ (30 nm), PTFE/Al (1 μm)/Al₂O₃ (30 nm) 和 PTFE/Al (1 μm)/Al₂O₃ (1 μm) 三种混料均按照质量比 22/63/15 混合, 利用超声混合法将混料在乙醇溶液中混合 20 min, 使填料分散均匀, 最后将其置于真空烘箱中烘干 12 h, 温度设定 60℃。通过对比不同粒径条件下的反应材料性能, 得到粒径对材料静态释能特性的影响。

表 1 准静态压缩实验试件配方 %

PTFE	Al	Al ₂ O ₃
74	26	0
70.3	24.7	5
63	22	15

1.4 性能测试

使用万能试验机对 PTFE/Al/Al₂O₃ 试件进行准静态压缩实验, 压缩速率为 6 mm/min, 对应应变率为 10⁻² s⁻¹。为考察实验结果的一致性, 对每类试件进行三次重复性实验, 并记录压缩过程中试件应力-应变数据。

选用氮气作为保护气, 流速为 30 mL/min, 升温速率设定 10℃/min, 温度区间为 25~800℃。利用 TG-DSC 同步热分析实验, 对测试样品进行线性升温加热, 获得样品在升温过程中质量和热量的变化数据, 从而对升温过程中样品发生的物理或化学反应进行分析。首先对 PTFE 基体进行同步热分析实验, 接着分析不同粒径下 PTFE/Al 二元反应材料的静态释能特性, 在此基础上, 最后对 PTFE/Al

/Al₂O₃ 三元反应材料的静态释能特性进行分析。

2 结果与讨论

2.1 准静态压缩实验

试件在准静态压缩下的应力-应变曲线如图1所示。由图1可以看出,3组PTFE/Al/Al₂O₃试件在受压过程中均存在弹性变形和塑性变形,试件达到屈服强度后呈现应变硬化现象,3组试件在弹性阶段几乎表现出相同的性质,其弹性模量相近,这是由于弹性变形主要由PTFE基体中较软的无定形态部分承担,主要表现为无定形态非晶区的层间滑移,这一过程是可逆的^[14]。而当Al₂O₃质量分数为15%时,试件受压达到抗压强度后出现应变软化现象,并未立即失效。

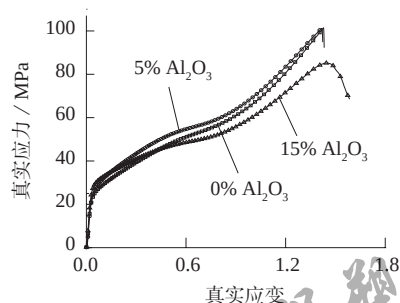


图1 试件真实应力-应变曲线

表2为3组试件在准静态压缩下的力学性能参数。当Al₂O₃含量为5%时,Al₂O₃的加入可以使PTFE/Al材料的强度出现微弱提高,应变硬化模量由29.6 MPa上升至35.8 MPa,抗压强度由100.5 MPa上升至102.2 MPa;而当加入的Al₂O₃含量增加至15%时,材料强度则出现下降趋势,应变硬化模量下降至25.4 MPa,失效力下降至90.1 MPa。这是由于当Al₂O₃含量较低时,Al₂O₃可以起到提高材料强度的作用,然而过量的Al₂O₃会破坏PTFE基体的连续性,导致材料强度降低。此外,随着Al₂O₃含量的增大,试件延展性和韧性呈现出微弱的上升趋势,当Al₂O₃含量由0增大至15%时,试件失效应变由1.42增加至1.59,韧性由81.1 MJ/m³增加至88.4 MJ/m³。

表2 不同Al₂O₃含量下试件准静态压缩力学性能参数

Al ₂ O ₃ 含量 / %	弹性模量 / MPa	屈服强度 / MPa	应变硬化模量 / MPa	抗压强度 / MPa	失效力 / MPa	韧性 / (MJ·m ⁻³)
0	399.6	25.5	29.6	100.5	1.42	81.1
5	412.9	28.3	34.8	102.2	1.43	84.5
15	426.2	29.4	25.4	85.2	1.59	88.4

2.2 同步热分析实验

(1) PTFE基体的静态释能特性分析。

图2为PTFE基体的TG-DSC曲线,表3给出了TG-DSC曲线中吸放热峰的具体参数。如图2所示,峰形朝上代表放热峰,朝下代表吸热峰,PTFE在加热至800℃过程中,出现了两次吸热现象,对应于DSC曲线中的吸热峰A和吸热峰B。从表3可知,吸热峰A起始于327.3℃,终止于354.6℃,吸收热量为38.69 J/g,吸热期间TG曲线维持平稳,表明样品质量未出现变化,据此可判断吸热峰A为PTFE基体的融化吸热峰。吸热峰B起始于488.9℃,终止于621.1℃,吸收热量为1502.9 J/g,在此期间,TG曲线出现明显下降,质量降幅高达99.87%,说明有气体生产,因此可判断吸热峰B为PTFE基体的分解吸热峰,且PTFE的分解产物均为气体,无固体生成。

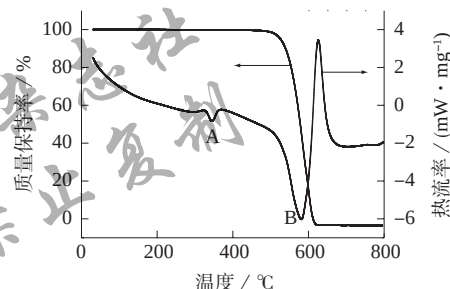


图2 PTFE基体的TG-DSC曲线

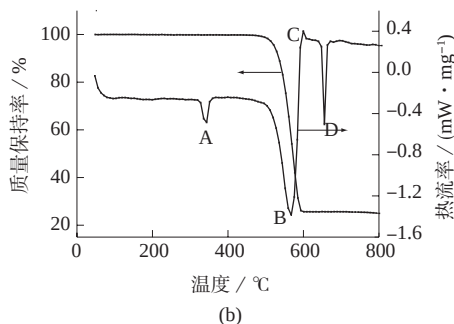
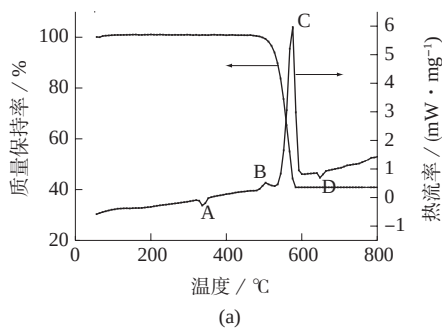
表3 PTFE基体的吸放热峰参数

峰位	起始温度 / °C	峰值温度 / °C	终止温度 / °C	释放热量 / (J·g ⁻¹)
吸热峰 A	327.3	344.1	354.6	-38.69
吸热峰 B	488.9	574.2	621.1	-1502.9

(2) PTFE/Al反应材料的静态释能特性分析。

不同Al粒径时PTFE/Al的TG-DSC曲线如图3所示,表4为相应的吸放热峰具体参数。

从图3a可知,对于Al粒径为50 nm的PTFE/Al样品,在加热至800℃过程中,DSC曲线中有明显的2个吸热峰和2个放热峰,吸热峰A为PTFE基体的融化吸热峰,吸热峰D为反应残余Al粉的融化吸热峰。放热峰C起始于558.1℃,终止于594.3℃,期间DSC曲线出现下降,样品质量减小,表明Al与PTFE的分解产物发生了反应,反应释放热量为146.42 J/g。对比图2可发现,在图2中峰B为吸热峰,而图3a中峰B为放热峰,这是由于纳米级的PTFE/Al在加热过程中会出现预点火现象,Al颗粒表面的Al₂O₃氧化层会与凝聚态PTFE产生的氟离子发生氟化反应生成AlF₃,反应释放的热量超过PTFE分解所需吸收的热量,因此DSC曲



a—Al 粒径 50 nm; b—Al 粒径 1 μm

图3 不同 Al 粒径下 PTFE/Al 样品的 TG-DSC 曲线

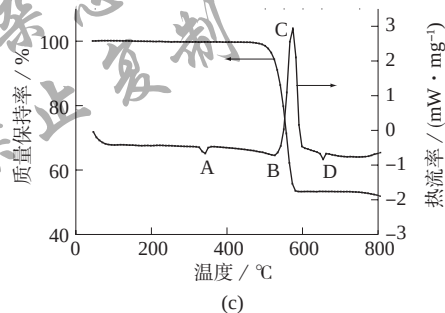
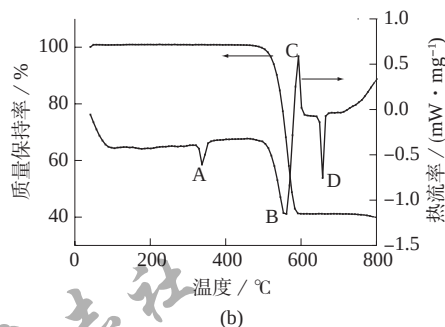
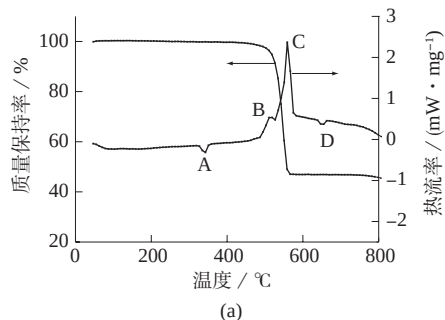
表4 不同 Al 粒径下 PTFE/Al 样品的吸放热峰参数

Al 粒径	峰位	起始温度 / °C	峰值温度 / °C	终止温度 / °C	释放热量 / (J·g⁻¹)
50 nm	吸热峰 A	329.3	341.1	352.2	-3.99
	放热峰 B	485.6	508.5	523.8	4.58
	放热峰 C	536.4	581.3	594.3	146.42
	吸热峰 D	640.1	649.5	661.2	-3.68
1 μm	吸热峰 A	321.9	340.8	354.8	-3.78
	吸热峰 B	508.9	570.0	589.8	-32.59
	放热峰 C	598.1	599.1	606.8	0.93
	吸热峰 D	648.7	658.8	670.2	-7.42

线中呈现出放热峰,放热峰 B 起始于 526.0℃,终止于 548.7℃,释放热量为 2.76 J/g。分析图 3b 可知,对于 Al 粒径为 1 μm 的 PTFE/Al 样品,仅有吸热峰 B 性质发生变化,这是由于 1 μm Al 颗粒的比表面积 (2.22 m²/g) 显著小于 50 nm 的 Al 颗粒 (44.44 m²/g),导致可参与预点火反应的 Al₂O₃ 氧化层相应减少,预点火反应释放能量小于 PTFE 分解吸收能量,曲线中呈现出吸热峰。

(3) PTFE/Al/Al₂O₃ 三元反应材料的静态释能特性分析。

3 类 PTFE/Al/Al₂O₃ 样品的 TG-DSC 曲线如图 4 所示。可以看出,3 条 DSC 曲线中均存在 PTFE 的融化吸热峰,Al 和 PTFE 的反应放热峰以及反应残余 Al 粉的融化吸热峰,不同之处在于,对于 PTFE/Al (50 nm)/Al₂O₃ (30 nm) 样品,由于 Al 和 Al₂O₃ 均为纳米级,因此 Al 表面的 Al₂O₃ 外壳以



a—PTFE/Al (50 nm)/Al₂O₃ (30 nm);

b—PTFE/Al (1 μm)/Al₂O₃ (30 nm);

c—PTFE/Al (1 μm)/Al₂O₃ (1 μm)

图4 PTFE/Al/Al₂O₃ 样品的 TG-DSC 曲线

及样品自身的 Al₂O₃ 均会与 PTFE 发生反应,存在明显的预点火现象,反应释放热量超过 PTFE 分解吸收热量,因此图 4a DSC 曲线中出现放热峰 B;对于 PTFE/Al (1 μm)/Al₂O₃ (30 nm) 样品,由于 Al 颗粒为微米级,表面的 Al₂O₃ 外壳不能与 PTFE 发生预点火反应,仅有纳米级的 Al₂O₃ 可以与 PTFE 发生反应,而由于反应释放热量略低于 PTFE 分解吸收热量,导致图 4b DSC 曲线在大约 500℃时出现下降,对应于吸热峰 B;对于 PTFE/Al (1 μm)/Al₂O₃ (1 μm) 样品,由于 Al 和 Al₂O₃ 均为微米级,Al 表面的 Al₂O₃ 外壳以及样品自身的 Al₂O₃ 均不能与 PTFE 发生反应,因此在此样品中,Al₂O₃ 仅作为添加剂并不参与反应,对比 1 μm Al 的 PTFE/Al 的 TG-DSC 曲线 (图 3b),可发现两条曲线的变化

趋势大致相似,吸热峰B均为PTFE的分解吸热峰。此外,分析图4b可知,PTFE/Al(1 μm)/Al₂O₃(30 nm)样品放热峰C的放热量为7.86 J/g,而对比图3b发现PTFE/Al(1 μm)样品放热峰C的放热量仅为0.93 J/g,表明在PTFE/Al中添加纳米级的Al₂O₃能够增加反应释放的能量,提高材料反应剧烈程度。

3 结论

(1) 准静态压缩实验中,适量Al₂O₃的加入可以使PTFE/Al材料的强度提高,然而过量的Al₂O₃会破坏PTFE基体的连续性,导致材料强度降低。

(2) 纳米级Al颗粒会与PTFE会发生预点火反应,导致纳米级PTFE/Al的反应较微米级PTFE/Al更为剧烈,反应释放热量更高;纳米级的Al₂O₃也可与PTFE发生反应,当粒径增大至微米级,反应剧烈程度大幅降低。

(3) PTFE/Al(1 μm)/Al₂O₃(30 nm)样品主反应放热量为7.86 J/g,PTFE/Al(1 μm)样品主反应放热量仅为0.93 J/g,表明在PTFE/Al中添加纳米级的Al₂O₃能够增加反应释放能量,使材料反应更加剧烈。

参考文献

- [1] Koch E C. Metal-fluorocarbon based energetic materials[M]. Weinheim:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011:373-373.
- [2] 安亭,赵凤超,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.
- [3] 叶文君,汪涛,鱼银虎. 氟聚合物基含能反应材料研究进展[J]. 宇航材料工艺,2012,42(6):19-23.
Ye Wenjun, Wang Tao, Yu Yinhu. Research progress of fluoropolymer-matrix energetic reactive materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(6):19-23.
- [4] Kubota N, Serizawa C. Combustion of magnesium/polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Propulsion & Power, 2012, 3(4):303-307.
- [5] Connell Jr T L, Risha G A, Yetter R A, et al. Boron and polytetrafluoroethylene as a fuel composition for hybrid rocket applications[J]. Journal of Propulsion & Power, 2015, 31:1-13.
- [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.
Li Lingqin, Wu Jingbo. Explosive properties of the Mg-Al/PTFE composition[J]. Chemical Intermediate, 2014, 10(5):30-33.
- [7] Li Y, Jiang C, Wang Z, et al. Experimental study on reaction characteristics of PTFE/Ti/W energetic materials under explosive loading[J]. Materials, 2016, 9(11):936.
- [8] Ames R. Vented chamber calorimetry for impact-initiated energetic materials[C]//Aiaa Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2013.
- [9] Ames R. Energy release characteristics of impact-initiated energetic materials[J]. Mrs Online Proceeding Library, 2004, 896(3):321-333.
- [10] 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.
Huang Junyi, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Properties of PTFE/Al/Fe₂O₃ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8):6-10.
- [11] 徐松林,阳世清,张伟,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] 周杰,何勇,何源,等. Al/PTFE/W反应材料的准静态压缩性能与冲击释能特性[J]. 含能材料, 2017, 25(11):903-912.
Zhou Jie, He Yong, He Yuan, et al. Quasi-static compression properties and impact energy release characteristics of Al/PTFE/W reactive materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(11):903-912.
- [13] Pantoya M L, Dean S W. The influence of alumina passivation on nano-Al/teflon reactions[J]. Thermochimica Acta, 2009, 493(1):109-110.
- [14] Jordan J L, Siviour C R, Foley J R, et al. Compressive properties of extruded polytetrafluoroethylene[J]. Polymer, 2007, 48(14):4 184-4 195.

吉化集团投170亿签署70万t聚碳酸酯项目

大庆市高新区与吉化集团吉林市星云化工有限公司签署70万t聚碳酸酯及下游汽车化工产业园项目合作协议。根据协议,该项目计划总投资170亿元,拟选址在林源园区,项目达产后,年可实现销售收入370亿元。

据了解,项目分两期实施,一期计划投资87亿元,达产

后年可实现销售收入163亿元。一期将重点建设24万t/a聚碳酸酯、7万t PC/ABS合金生产装置,同步建设环氧乙烷/乙二醇、苯酚/丙酮、碳酸二甲酯、碳酸二甲酯、双酚A等配套装置,计划2019年4月开工,2021年7月投产。项目二期及下游汽车化工产业园项目按进度适时启动。

(中塑在线)