

## n-Al/n-PTFE 复合物的热行为

何丽蓉,肖乐勤,菅晓霞,周伟良

(南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094)

**摘 要:**在 Ar 气氛保护下,用 TG-DSC 研究了 3 种 n-Al/n-PTFE 复合物(包括化学计量配比和富燃料配比复合物)的热行为,用 XRD 和 FE-SEM 对其热反应产物进行了形貌观察和成分分析。结果表明,在 520~590℃,3 种复合物均发生反应,出现剧烈放热,两组富燃料配比复合物在 470~520℃ 还出现了“预点火”现象,在 590~800℃ 仍有反应发生,而化学计量配比复合物则未观察到预点火现象和 590~800℃ 区间的反应。SEM 和 XRD 结果显示,残余产物被熔接成团聚体,主要为 AlF<sub>3</sub> 相,并伴随着部分未反应的 Al。

**关键词:**物理化学;活性金属;纳米复合物;纳米铝粉;热反应;富燃料

**中图分类号:**TJ55;TQ564

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7812(2012)05-0029-04

### Thermal Behaviour of n-Al/n-PTFE Composite

HE Li-rong, XIAO Le-qin, JIAN Xiao-xia, ZHOU Wei-liang

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

**Abstract:** Thermal behaviours of three kinds of n-Al/n-PTFE composites including stoichiometric composites and fuel-rich composites were examined by TG-DSC in an argon environment. The phase and morphologies of the residual products after thermal decomposition were characterized by XRD and FE-SEM, respectively. The results showed that the violent exothermic reaction of all the composites took place at 520-590℃. The pre-ignition reaction of the two fuel-rich composites occurred at 470-520℃ and still the exothermic reaction at 590-800℃, whereas the above behaviors were not occurred in stoichiometric composites. The results of SEM and XRD indicated that the residual products were melted together and the products were mainly AlF<sub>3</sub>, along with partial unreacted Al.

**Key words:** physical chemistry; reactive metal; nano composite; nano aluminum; thermal reaction; fuel-rich

## 引 言

在燃料/氧化剂混合物形成的爆炸物中,Al/PTFE(聚四氟乙烯)复合物具有良好的热效应,在反应计量比(26.5%Al)下,二者发生反应,生成凝聚态产物时的放热约为 8665 kJ/kg,不仅超过了高能炸药的释放热量,也高于许多含铝炸药<sup>[1]</sup>。

A. Yu. Dolgoborodov 等<sup>[2]</sup>研究了不同配比 Al/PTFE 复合物球磨活化后的爆炸性能。结果显示,Al/PTFE 复合物可以获得稳定的爆速,且质量比越接近计量比,爆速越高。A. N. Sterletskii 等<sup>[3]</sup>对 Al/PTFE 复合物的结构进行了研究,发现活化处理能减小组分粒径,增大组分间的接触面积,并产生位错的

堆积和自由基的形成,从而使体系的化学活性增强,反应活化能降低。Willis Mock, Jr. 等<sup>[4-5]</sup>研究了冲击压力对两种 Al/PTFE 复合物(Al 粒径分别为 120 μm 和 9 μm,PTFE 粒径均为 28 μm)的引发点火。Dustin T. Osborne 等<sup>[6]</sup>采用 TG-DSC 研究了 1~3 μm 和 50 nm 两种粒径铝粉与 200 nmPTFE 在 Ar 气氛下的动态反应行为,结果表明,铝粉粒径对复合物的反应机制有明显影响。

由此可见,Al/PTFE 复合物在上述点火条件下,组分的均匀混合程度及相对比例对复合物的热性能有较大影响,此外,组分的尺寸效应有利于增强体系的反应活性,促进反应快速进行<sup>[7]</sup>。然而目前对 Al/PTFE 体系的研究多集中于点火条件下的

收稿日期:2012-05-31; 修回日期:2012-06-29

基金项目:总装重点预研基金项目(9140A28020308BQ0207)

作者简介:何丽蓉(1986-),女,博士研究生,研究方向为含能材料。

通讯作者:周伟良(1963-),男,教授,研究方向为含能材料。

爆炸性能表征,少有研究 TG-DSC 下的热反应行为,而从 Dustin T. Osborne 等<sup>[6]</sup>的实验结果可以看出,TG-DSC 热反应研究能为反应机制提供有意义的参考。本实验采用 TG-DSC 研究了 n-Al/n-PTFE 复合物的热行为,并对热反应产物的成分进行了表征。

## 1 实 验

### 1.1 材料及仪器

n-Al,北京纳晨科技有限公司,平均粒径 100 nm;n-PTFE,上海向岚化工有限公司,初级粒径 120 nm。

耐驰公司 STA 409 型 TG-DSC 热分析仪,Ar 气氛,流速为 30 mL/min,升温速率为 20 K/min,升温区间为 50~800℃;布鲁克公司 D8 Advance 型 XRD 光谱仪,Cu 靶, $\lambda=0.15406$  nm,扫描范围 10~80°;FEI 公司 QUANTA FEG250 型 FE-SEM 扫描电镜。

### 1.2 复合物的制备

根据 GB3169.1-82《铝粉化学分析方法:气体容量法测定活性铝》及空气气氛中的 TG 分析曲线求出 n-Al 的有效铝含量,再参考有效铝含量确定 n-Al/n-PTFE 复合物中两种组分的比例。

向一定比例(见表 1)的 n-Al 和 n-PTFE 中加入 30 mL 环己烷,超声波分散 20 min 后进行离心处理,50℃真空干燥,制得 n-Al/n-PTFE 复合物样品。

表 1 n-Al/n-PTFE 复合物的配比

Table 1 The component proportion of n-Al/n-PTFE composites

复合物序号	$w(\text{n-Al})/\%$	$w(\text{n-PTFE})/\%$
1	30	70
2	40	60
3	50	50

## 2 结果与讨论

### 2.1 n-Al/n-PTFE 复合物中的组分分析

图 1 为 n-Al 和 n-PTFE 两种组分的 TG 曲线,其中 n-Al 在空气气氛中测得,n-PTFE 在 Ar 气氛中测得。

图 1(a)中,n-Al 在 400℃前的 2.27%失重是由样品表面吸附的水汽等杂质的脱附引起。在 400℃以后,随温度升高,n-Al 逐渐被氧化( $4\text{Al}+3\text{O}_2=2\text{Al}_2\text{O}_3$ ),TG 曲线上出现增重。在 1300℃,n-Al 几乎反应完全,故可根据相应增重分数,求得样品中 Al 转化为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数,即样品中的有效铝含

量。在 400~1300℃,样品增重 72.3%,对应着样品中转化为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的铝为 81.3%。而根据 GB3169.1-82《铝粉化学分析方法:气体容量法测定活性铝》测出的有效铝质量分数则为 80.7%,两者相差不大。

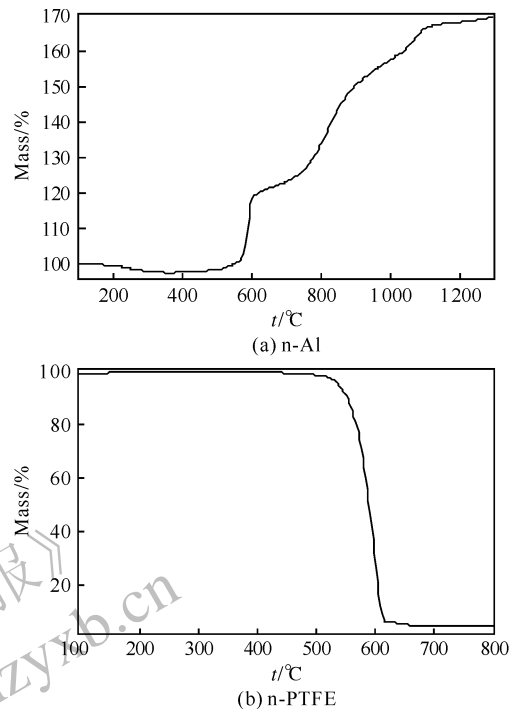


图 1 n-Al(a)和 n-PTFE(b)的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of n-Al(a) and n-PTFE(b)

依据化学反应式  $4\text{Al}+3(-\text{C}_2\text{F}_4-)\rightarrow 4\text{AlF}_3+6\text{C}$ ,Al 与 PTFE 完全反应时的质量比为 26.5 : 73.5,按 n-Al 的有效铝质量分数 81% 计算,在 n-Al/n-PTFE 复合物中,二者完全反应的实际比例分数应为 30.8 : 69.2。故本实验中,复合物 1 为化学计量配比复合物,复合物 2 和复合物 3 为富燃料配比复合物。

图 1(b)中,n-PTFE 在 500℃左右开始分解出四氟乙烯等小分子,TG 曲线上表现出大幅失重,598℃处失重速率最大,在 620℃附近失重达 90%。

### 2.2 n-Al/n-PTFE 复合物的 TG-DSC 分析

在 Ar 气氛中,对 n-Al/n-PTFE 复合物进行 TG-DSC 测试,结果如图 2 所示,其中复合物 1 为化学计量配比,复合物 2 和复合物 3 则为富燃料配比。

从 TG 曲线看,3 种复合物均在 520~600℃出现大幅失重,在 600~800℃出现不同程度的增重。与化学计量复合物相比,富燃料复合物在 470~520℃有少量的增重,且随着铝含量的增加,增重分数越高,而在 600~800℃,富燃料复合物的增重现象较化学计量复合物明显。

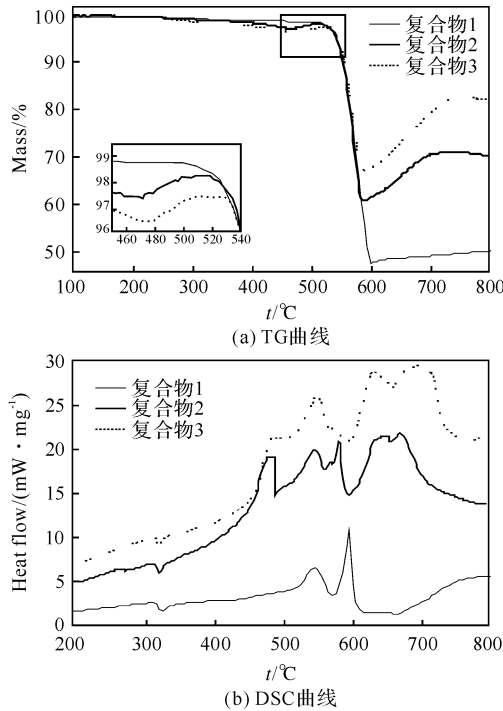


图 2 Ar 气氛中 n-Al/n-PTFE 复合物的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of n-Al/n-PTFE composites in an argon environment

在 520 °C 以前, 复合物 2 和复合物 3 出现的少量增重是由 n-Al 表面的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与“F”反应生成 AlF<sub>3</sub> 引起, 对应 DSC 曲线上的微弱放热峰, 与 Dustin T. Osborne 等观察到的“预点火”现象一致<sup>[6]</sup>。而复合物 1 无相应增重, 则是由于样品中 n-Al 所占比例小, 使得能与“F”反应的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相应较少, 且 n-PTFE 在此温度下已开始缓慢失重, 两种效应抵消, 故 TG 和 DSC 曲线无明显变化。

在 520~590 °C, 3 种复合物均出现大幅失重, DSC 上呈现放热吸热相交替的热效应, 此时的失重既包含了 n-PTFE 分解产生的失重, 对应着吸热效应, 又包含了热解后的“F”与 Al 反应生成 AlF<sub>3</sub> 形成的增重, 对应着放热效应, 该热量也有效加速了 n-PTFE 的分解, 使其终止分解温度较纯 n-PTFE 提前了约 20 °C。随着 n-Al 组分含量的增加, 3 种复合物被 PTFE 的分解吸热峰打断的反应放热峰逐渐融合为一个大的放热峰。

在 590 °C 以后, 复合物 2 和复合物 3 有较大幅度的增重, 对应着明显的放热峰, 此处的放热仍是由体系中的剩余 n-Al 与“F”反应生成 AlF<sub>3</sub> 引起, 此外在 660 °C 附近还伴随着 Al 的熔化吸热峰, 而复合物 1 在此温度区间则无明显增重, DSC 上也仅存在微弱的 Al 熔化吸热峰。

综上所述, 将 3 种复合物的质量变化分为 3 个阶段: 第 1 阶段为 470~520 °C 的微量增重; 第 2 阶

段为 520~590 °C 的失重; 第 3 阶段为 590~800 °C 出现的增重, 相应质量分数变化如表 2 所示, 其中括号内为对应质量分数变化的温度区间。

表 2 n-Al/n-PTFE 复合物在 Ar 气氛中的质量分数变化

Table 2 The mass fraction change of n-Al/n-PTFE composites in an argon environment

复合物 序号	$\Delta m_1 / \%$	$\Delta m_2 / \%$	$\Delta m_3 / \%$
1		-53.8(100~596°C)	+3.5(596~800°C)
2	+0.86(471~518°C)	-37.6(518~587°C)	+9.3(587~800°C)
3	+1.2(477~520°C)	-30.5(520~587°C)	+14.8(587~800°C)

从表 2 来看,  $\Delta m_1$  和  $\Delta m_3$  都随着 n-Al 组分含量的增加而增加,  $\Delta m_2$  则相应减少, 这主要是因为  $\Delta m_1$  是由 n-Al 表面的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与“F”反应生成 AlF<sub>3</sub> 引起,  $\Delta m_3$  则是剩余 n-Al 与 n-PTFE 分解产生的“F”反应生成 AlF<sub>3</sub> 引起, 590 °C 以后, n-PTFE 几乎分解完全, “F”呈气态分布在热分析仪器的坩埚中, 与 Al 的反应体积仅取决于其与 Al 的接触面积, 而 3 种复合物在经过 520~590 °C 的反应后, 剩余 Al 的质量分数依次递增, 故相应  $\Delta m_3$  也呈递增趋势。不同于  $\Delta m_1$  和  $\Delta m_3$ ,  $\Delta m_2$  的失重包含两种不同的质量变化效应, 即 PTFE 分解产生的失重和 n-Al 与“F”反应生成 AlF<sub>3</sub> 引起的增重。假设此温度区间, n-PTFE 已分解完全, 则 3 种复合物在此区间的增重分别为 16.2%、22.4%、19.5%, 分别对应着体系中反应的 n-Al 的质量分数为 7.7%、10.6%、9.2%, 这部分反应的 n-Al 分别占体系中活性 Al 总量的质量分数依次为 31.5%、32.8%、22.8%, 该比例并未呈现出规律递增或递减。这是因为热处理是在 30 mL/min 的 Ar 气氛吹扫下进行, 反应分数和 Al 与 PTFE 的相对含量有关, 随着 n-Al 含量的增加, Al 与 PTFE 热解产物的接触面积增大, 反应分数随之提高, 但 n-PTFE 含量的减少却使得 PTFE 的热解产物相应减少, 故反应分数又有所降低, 所以复合物 2 在该阶段的反应分数最高。

### 2.3 n-Al/n-PTFE 复合物的成分分析

图 3 为 n-Al/n-PTFE 复合物在 TG-DSC 热反应前后的 XRD 谱图。从图 3 可以看出, n-Al/n-PTFE 复合物在 TG-DSC 热反应前主要含 Al 和 PTFE 的衍射峰, 其中  $2\theta$  为 18.0° 处是 PTFE 的衍射峰,  $2\theta$  为 38.5°、44.7°、65.1°、78.2° 处则为 Al 的衍射峰。而 TG-DSC 热反应残渣中则均存在 Al 和 AlF<sub>3</sub> 的衍射峰, 其中  $2\theta$  为 25.3°、51.9°、58.1° 分别对应着 AlF<sub>3</sub> 的 (0 1 2)、(0 2 4)、(1 1 6), 与 PDF #

44-0231 吻合,不同之处在于,随着 n-Al 组分含量的增加,热反应残渣中 Al 的相对衍射强度增加,AlF<sub>3</sub> 的相对衍射强度减弱。

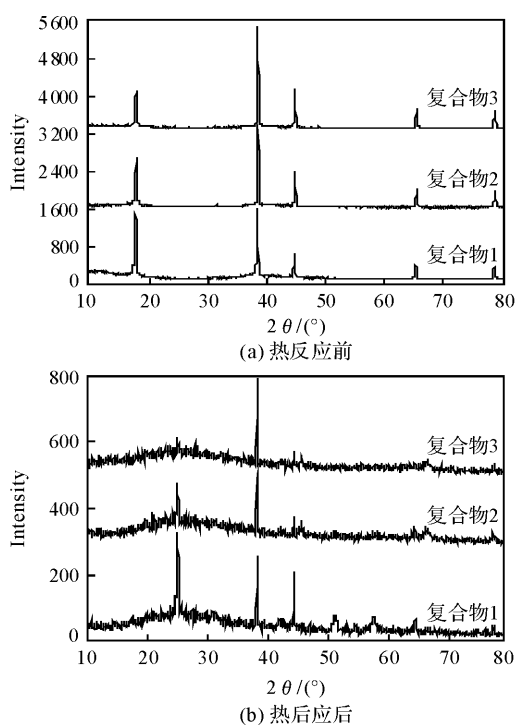


图 3 n-Al/n-PTFE 复合物在热反应前后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of n-Al/n-PTFE composites before and after thermal reaction

#### 2.4 复合物的形貌观察

图 4 为复合物 1 在 TG-DSC 热反应前后的 FE-SEM 图。从图 4 可以看到,复合物 1 中,n-Al 多为规整球形,粒径分布较窄,且被丝状物(PTFE)紧密粘聚在一起,同时仍存在部分未被 PTFE 粘连的 n-Al 团聚在一起。而经 TG-DSC 热处理后的复合物 1 中,颗粒产物无规整形状,且被熔接成一个一个的团聚体。

### 3 结 论

(1) 由于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在,富燃料配比的 n-Al/n-PTFE 复合物在 470~520℃ 区间均出现“预点火”现象,而化学计量配比的复合物则未观察到该现象。

(2) 化学计量复合物中的放热反应仅发生在 n-PTFE 的分解温区;而富燃料配比复合物在 PTFE 分解温区后,仍有一定比例的 n-Al 与其分解产物发生反应,且随着 n-Al 组分的增加,该比例随之增加。

(3) n-Al/n-PTFE 颗粒反应物被熔接成团聚体,热反应残渣同时包含 Al 和 AlF<sub>3</sub>。

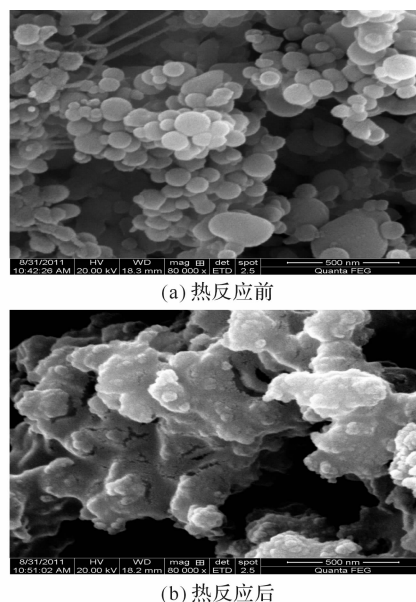


图 4 复合物 1 在热反应前后的 FE-SEM 图

Fig. 4 FE-SEM images of composites 1 before and after thermal reaction

#### 参考文献:

- [1] Dolgoborodov A Y, Streletskii A N, Makhov M. N, et al. Explosive compositions based on the mechanoactivated metal-oxidizer mixtures[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2007, 1(6): 606-611.
- [2] Dolgoborodov A Y, Makhov M N, Kolbanev, I V, et al. Detonation in an aluminum-teflon mixture [J]. JETP Letters, 2005, 81(7): 311-314.
- [3] Sterletskii A N, Dolgoborodov, A Yu, Kolbanev I V, et al. Structure of mechanically activated high-energy Al<sup>+</sup> polytetrafluoroethylene nanocomposites [J]. Colloid Journal, 2009, 71(6): 852-860.
- [4] Mock W, Drotar T. Effect of aluminum particle size on the impact initiation of pressed PTFE/Al composite rods[J]. AIP Conference Proceedings, 2007, 955(1): 971-974.
- [5] Mock W, Holtv W H. Impact initiation of rods of pressed polytetrafluoroethylene (PTFE) and aluminum powders [J]. AIP Conference Proceedings, 2006, 845(1): 1097-1100.
- [6] Osborne D T, Pantoya M L. Effect of Al particle size on the thermal degradation of Al/teflon mixtures[J]. Combust Sci and Tech, 2007, 179: 1467-1480.
- [7] 苗勤书,徐更光,王廷增. 铝粉粒度和形状对含铝炸药性能的影响[J]. 火炸药学报, 2002, 25: 4-5. MIAO Qin-shu, XU Geng-guang, WANG Ting-zeng. Mechanism analysis of the influence of Al Shape and size on the detonation properties of aluminized explosives[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2002, 25(2): 4-5.