

文章编号:1006-9941(2021)01-0078-09

# 铝-氟聚物反应性物质制备及研究进展

王靖岩<sup>1</sup>,王义智<sup>2</sup>,韩志伟<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京长山化工有限责任公司, 江苏 南京 211103)

**摘要:** 综述了物理混合法、球磨法、气相沉积法、静电喷雾/纺丝法、溶剂/非溶剂法、3D打印法六大类制备方法,从产品性能、方法的优缺点等角度对近些年来铝-氟聚物反应性物质的研究进展进行简要综述。介绍了铝-氟聚物反应性物质在慢升温速率和快升温速率下的反应过程。指出今后研究的重点方向为:设计一种能集各种制备方法优点于一身的新方法,加强铝-氟聚物反应性物质受热时氟聚物和铝的反应机理的研究。

**关键词:** 铝粉;氟聚物;反应性物质;制备方法;反应过程

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2020113

## 1 引言

传统的单分子炸药(TNT、RDX、HMX等)大多数由C、H、O、N元素组成,实测能量已基本达到其理论能量值,没有太大的提升空间。为了寻求更高的能量释放效率,研究者们开始注意到单位质量和体积燃烧热都很高的活性金属燃料铝粉。德国于一战末期时率先将铝粉加入到炸药中,以增加爆炸威力<sup>[1]</sup>,开创了铝粉在含能材料中的应用,在炸药中添加金属粉的方式改善了炸药的性能,满足了当时的使用需求。尽管如此,随着对炸药能量密度更高的要求,研究人员发现不论如何减小铝粉的粒径<sup>[2]</sup>、提高活性铝含量<sup>[3]</sup>,甚至添加氧化剂<sup>[4]</sup>,混合炸药的放热速率仍然远低于单质炸药,实际放热量与理论计算值也相差甚远<sup>[5]</sup>。与此同时,铝粉的加入导致含铝炸药长贮性存在问题<sup>[6]</sup>。为了提高含铝炸药的能源利用率并改善其长贮性能,研究人员采用对铝粉进行包覆改性的方法改善其性能,

取得了较好的使用效果<sup>[7-9]</sup>。

氟聚物因具有优异的耐腐蚀性、耐热性、低表面能以及很好的抗氧化特性而被广泛用于包覆铝粉。使用氟聚物包覆铝粉,不仅可以有效阻止铝粉的进一步氧化,而且氟聚物的能量特性可提升体系的能量释放。F具有很强的电负性,Al和F反应放出的能量( $56.10 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )大约是Al和O反应放出能量( $30.98 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )的两倍<sup>[10]</sup>。氟聚物可与惰性层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应,增加铝粉的反应活性,使铝粉反应更加完全。同时,氟聚物的低表面能特性很好地解决铝粉的团聚问题<sup>[11-12]</sup>。铝-氟聚物反应性物质与铝粉相比,有更好的反应性和燃烧性能。Yarrington<sup>[13]</sup>等将聚四氟乙烯(PTFE)加入铝粉中,改性铝粉获得了更高的燃烧速率;Kettwich<sup>[14]</sup>等将全氟聚醚(PFPE)与铝粉混合,发现包覆了PFPE的铝粉在放热量、放热速率上都高于未包覆的铝粉。此外,加入氟聚物会使含能配方拥有更低的点火温度和更大的产气量,这些优点使得铝-氟聚物反应性物质成为含能材料领域的一大热点研究方向<sup>[15-21]</sup>。

铝粉单独使用时存在点火延迟高和燃烧不充分等缺点,极大地限制了铝粉的应用,用氟聚物包覆铝粉能有效改善铝粉的点火、燃烧和储存等性能。为使研究者更快地了解铝-氟聚物反应性物质的进展,根据制备方法分类,综述了物理混合法、球磨法、气相沉积法、静电喷雾/纺丝法、溶剂/非溶剂法、3D打印法等的研究进展及优缺点,简要介绍了铝-氟聚物反应性物质升温

收稿日期:2020-05-09;修回日期:2020-06-15

网络出版日期:2020-09-27

基金项目:国家自然科学基金资助(11702142);江苏省自然科学基金资助(BK20170825)

作者简介:王靖岩(1997-),男,在读硕士生,主要从事含能材料制备与性能研究。e-mail:1173057865@qq.com

通信联系人:韩志伟(1984-),男,副研究员,主要从事含能材料开发与应用研究。e-mail:hanzhiwei@njjust.edu.cn

引用本文:王靖岩,王义智,韩志伟. 铝-氟聚物反应性物质制备及研究进展[J]. 含能材料,2021,29(1):78-86.

WANG Jing-yan, WANG Yi-zhi, HAN Zhi-wei. Preparation and Research Progress of Aluminum-fluoropolymer Reactive Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(1):78-86.

时的反应过程,并对铝-氟聚物反应性物质的研究方向进行了展望。

## 2 铝-氟聚物反应性物质的制备方法

### 2.1 物理混合法

物理混合法是把适当比例的铝粉和氟聚物通过搅拌、超声等手段混合在一起的一种制备复合物常用方法,混合时常用的溶剂有己烷、异丙醇和乙醇等<sup>[22]</sup>。Padhye<sup>[23]</sup>等用物理混合法制备的Al/PTFE复合材料,与原料铝粉相比有更优异的反应放热性能和更低的点火温度。Dolgoborodov<sup>[24]</sup>等发现物理混合制备的Al/PTFE复合材料可以达到恒速爆轰状态,当Al质量分数为45%,爆速可达 $700\sim 850\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。He<sup>[25]</sup>等将包覆了聚多巴胺(PDA)的铝粉与PTFE物理混合制备了Al@PDA/PTFE复合材料,发现可以通过改变反应条件来调整PDA厚度,从而调整复合材料反应活性,Al@PDA及其与PTFE物理混合后的扫描电镜照片,如图1所示。Wang<sup>[10]</sup>等用全氟十二烷酸(PFDOA)包覆Al后与PTFE物理混合,发现PFDOA对Al/PTFE复合材料的能量输出和燃烧反应动力学有明显的促进作用。闫涛<sup>[26]</sup>等将氟橡胶(F2602)与纳米铝粉物理混合,制备出具有核壳结构的Al@F2602复合材料,研究了氟橡胶包覆层对纳米铝粉性能的影响,发现氟橡胶包覆层在增强复合材料热稳定性的同时能够加深氧化深度、促进放热。McCollum<sup>[27]</sup>等将全氟聚醚(PFPE)溶在PFS-2(一种低分子量全氟聚醚)后与铝粉物理混合,能够形成核壳结构的复合物,当铝粉粒径从120 nm增至5500 nm,氧化铝的表面积减少,复合材料的燃烧速度减小93%,复合材料燃烧性能与催化PFPE分解的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面积呈正相关。

物理混合法设备和工艺简单、成本低、生产能力强

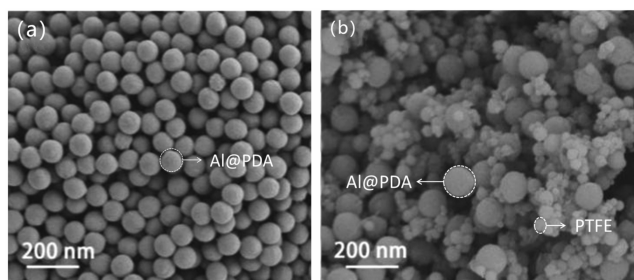


图1 (a) Al@PDA的扫描电镜图;(b)物理混合Al@PDA/PTFE的扫描电镜图<sup>[25]</sup>

Fig.1 (a) SEM image of Al@PDA (b) SEM image of Al@PDA/PTFE prepared by physical mixing<sup>[25]</sup>

大且对原材料要求不高。但这种方法会导致组分分散不均匀,铝和氟聚物接触面积较小,而传质距离较长,从而影响氧化还原反应的速率。表面能超高的纳米铝粉通常存在较严重的团聚现象,制备过程很难使得铝粉和氟聚物充分接触,这会严重影响铝-氟聚物反应性物质的反应活性<sup>[28]</sup>。

### 2.2 球磨法

球磨法是利用研磨介质的碰撞和剪切,使得原材料被硬球强烈地撞击、研磨、搅拌而形成微粒的方法,通过改变工艺参数(球料比、转速、球磨时间等)能够影响粒子的微观形貌,进而影响其性能<sup>[29-30]</sup>。长时间的球磨能够增大原材料之间的接触面积,减小扩散距离,一定条件下甚至能小于纳米级物理混合物扩散距离,提高复合材料的反应活性。陶俊<sup>[31]</sup>等用球磨法制备了Al/PTFE复合材料,经过反复的撞击、剪切,Al和PTFE紧密接触形成薄片状复合材料,扫描电镜如图2所示,发现长时间的球磨仅带来复合粒子微观结构的物理变化,而没有发生化学变化。Sippel<sup>[32]</sup>等用机械球磨法制备Al/PTFE复合材料应用于复合推进剂中,发现该复合粒子具有更高的反应活性和更低的点火温度,燃烧时生成气体使得复合材料破裂成更小的粒子,使得它在推进剂表面燃烧的更加完全且速率更快。Sippel<sup>[33]</sup>等选用燃烧焓更高( $10.7\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )的氟化石墨(PMF)替代PTFE,通过球磨法制备的Al/PMF复合材料燃烧焓显著提高,可达 $28.5\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。屠仁举<sup>[34]</sup>等指出采用湿磨、干磨两步球磨法制备的Al/PMF复合材料较纯铝有更强的热反应活性,且反应温度提前,但该粉末在制备过程中表面氧化形成大量的氧化铝,使得球磨制备的Al/PMF复合材料的燃烧焓( $21.51\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )低于Al、PMF物理混合的燃烧焓( $23.07\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )。李艺<sup>[35]</sup>等为了研究有机氟聚物(OF)对含铝HTPB固体推进剂燃烧性能的影响,用球磨法制备了Al/OF复合粒子,测试得到推进剂的燃速由 $8.9\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 上升为 $10.9\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。大量文献表明,通过球磨法制备铝-氟聚物反应性物质,能够提高铝粉的反应活性,降低点火温度,提升燃速。

球磨法制得的铝-氟聚物反应性物质颗粒的密度接近理论最大密度,铝粉和氟聚物之间的结合十分紧密。与类似尺寸物理混合的混合物相比,球磨法制备的复合材料具有出色的燃烧性能、燃烧速率和点火性能也能得到改善。球磨法对处理的材料没有特殊的要求,尤其适用于处理难溶物质,但球磨法制备的铝-氟聚物反应性物质粒子尺寸分布较宽且分散不均匀,产

品的均一性较差<sup>[32]</sup>。

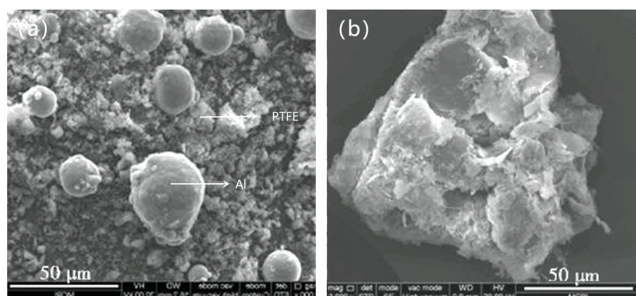


图2 Al/PTFE的SEM照片:(a)球磨前;(b)球磨后<sup>[31]</sup>

Fig.2 SEM images of Al/PTFE: (a) before ball milling ; (b) after ball milling<sup>[31]</sup>

## 2.3 气相沉积法

### 2.3.1 磁控溅射法

在过去的十年,基于磁控溅射方法的溅射沉积和电子束蒸发被广泛用于制备至少含有两种反应物的交替薄层复合物,薄层总厚度一般为0.1~300 μm<sup>[22]</sup>。Wang<sup>[36]</sup>等采用了磁控溅射的方法,周期性堆积氧化剂PTFE(15 nm)和还原剂Al(10 nm),制备了高能超晶格材料,样品总厚度为1.2 μm。复合材料的横截面场发射扫描电镜(FE-SEM)如图3所示,因较大的接触面积,反应起始温度较低,仅为358 °C,反应热可达3224.4 J·g<sup>-1</sup>,远远高于CL-20(目前能量最高的仅含CHON元素的炸药)的2350 J·g<sup>-1</sup>,复合材料的火焰传播速度可以通过改变PTFE和Al的厚度来改变。蒋小军<sup>[37]</sup>等发现当溅射功率分别为50 W和150 W,制得的PTFE膜和Al膜的平均粗糙度较小。PTFE/Al多层膜与同厚度的纯PTFE膜和纯Al膜相比,具有更高的硬度和弹性模量。磁控溅射法不仅可以制备两种反应物(比如燃料/氧化剂)的混合物,还可以制备含两种以上反应物的混合物。Zhou<sup>[38]</sup>等用磁控溅射方法在硅基底上制得了CuO/Mg/PTFE的三明治结构复合材料,复合材料表面与水的接触角达到(158±4)°,形成超疏水表面,这使得复合物的耐水性能大大提升,在35 °C的环境温度、95%的相对湿度下储存240 h后,还保持着82%的化学能。

磁控溅射法通常是在高真空中制备铝-氟聚物反应性物质,这可以很大程度上减少铝粉的氧化,使产品有较高的活性铝含量,组分之间的接触面积大,反应活性高,反应起始温度很低,此方法容易调控铝与氟聚物接触面积,进而影响反应放热量和点火温度。但是这种方法产量低且只适用于很有限的几种材料,所以磁控溅射法未能广泛用于生产中。磁控溅射法对靶材的

性质和操作温度要求也很高,实验时微小的偏差都会对结果产生较大影响。

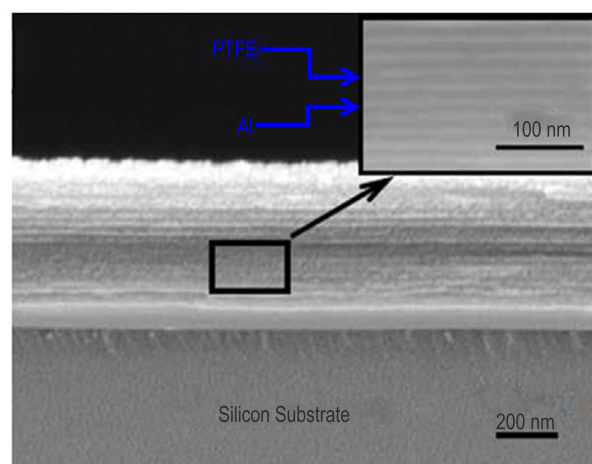


图3 Al/PTFE的FE-SEM图<sup>[36]</sup>

Fig.3 FE-SEM image of Al/PTFE<sup>[36]</sup>

### 2.3.2 原位化学气相沉积法

原位化学气相沉积法结合了原位聚合和气相沉积,利用气态或蒸气态物质在气相或气固界面上反应生成固态沉积物。Wang<sup>[39]</sup>等把新制的铝粉暴露在一CF<sub>2</sub>—自由基中得到核壳结构的Al/PTFE复合材料。原理如图4所示,首先—CF<sub>2</sub>—自由基在Al表面形成初始的成核位点,然后进一步生长形成PTFE纳米颗粒,随后更多的PTFE纳米颗粒被积累并逐渐连接起来,构建PTFE纳米膜,制备的核壳结构Al@PTFE复合材料反应热(2430 J·g<sup>-1</sup>)是物理混合(470 J·g<sup>-1</sup>)的6倍,复合材料表面水的接触角可达到118°,放在0.01 mol·L<sup>-1</sup>的氢氧化钠溶液中,纯铝溶解速度比有包覆层的铝快8.6倍,有PTFE包覆的铝粉展示出了很好的抗腐蚀性。

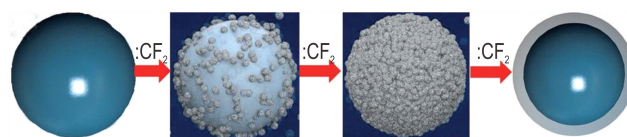


图4 化学气相沉积法制备核壳结构Al@PTFE<sup>[39]</sup>

Fig.4 Core-shell structure Al/PTFE prepared by chemical vapor deposition<sup>[39]</sup>

原位化学气相沉积法能很大程度上改善物理混合包覆不均匀的情况,改善界面之间的结合,从而改善复合材料燃烧时的火焰传播速度,此方法所沉积物质的量可被精确控制,所以可以精确调整铝粉和氟聚物的量使其达到最佳化学计量比,也可以通过反应时间调整包覆层的厚度。此外,铝-氟聚物反应性物质中铝粉

和氟聚物紧密结合在一起可以有效避免铝粉的团聚使反应性能得到保证。但此方法只适用于有限的几种氟聚物,应用范围有较大局限。制备过程也涉及有机溶剂和化学反应,很有可能产生有毒气体,对人和环境造成伤害。

#### 2.4 静电喷雾/纺丝法

静电喷雾法是一种利用静电场力将溶液或熔融液体破碎成微小液滴的方法,利用液滴表面的电荷数达到一定极限时,液滴就会发生破碎的原理,将溶质变成固体颗粒并沉积进行样品制备,常用的含氟化合物是聚偏氟乙烯(PVDF),具有良好的机械性能和溶解性。Yang<sup>[40]</sup>等用静电喷雾法将PVDF包覆到铝粉表面,形成核壳结构的Al@PVDF,表面形貌如图5所示,发现当PVDF质量分数为10%时,所得到的粒子由于燃料和氧化剂接触更好,得到了更好的燃烧性能。Huang<sup>[41]</sup>等通过静电喷雾制备出铝粉分散均匀的Al/PVDF复合薄膜,铝粉的加入使得复合薄膜的受热分解温度大幅提前。Wang<sup>[42]</sup>等用静电喷雾制备Al/PVDF复合薄膜时加入了多孔的SiO<sub>2</sub>,发现SiO<sub>2</sub>的加入可以加速PVDF的受热分解,从而提高反应速度。当SiO<sub>2</sub>的添加量为5%时,Al/PVDF薄膜的反应热从未添加时的3814 J·g<sup>-1</sup>上升为6306 J·g<sup>-1</sup>,添加了SiO<sub>2</sub>的薄膜燃烧时的平均峰值压力为206 kPa,是未添加SiO<sub>2</sub>的薄膜的1.5倍。作者认为导热性差的SiO<sub>2</sub>会成为传热屏障从而产生多个着火点。更重要的是,在点火时释放的高压气体会喷射出热的颗粒和气体产物,从而促进了热辐射和对流传热,使得火焰传播速度大大提高。

静电纺丝法原理与静电喷雾法相似,静电雾化分裂出的不是微小液滴,而是微小射流。Lyu<sup>[43]</sup>等用静电纺丝成功制备出Al/CuO/PVDF复合材料,表面形貌如图6所示,发现添加小剂量的氧化石墨烯能提升产品的密度和反应热等性能,静电纺丝制备的产品与物理混合的相比拥有更好的抗氧化能力。He<sup>[44]</sup>等静电纺丝制备出Al/PVDF复合材料,随后又在此基础上引入一种高能金属有机骨架(EMOF)制得最后产品,发现受热时EMOF能产生大量气体有效避免铝粉烧结,显著提高了产品的燃烧效率,火焰传播速度是机械混合Al/PVDF的5倍。静电喷雾/纺丝法都是在溶液中进行制备,可以精确控制参数,能很容易的对产物形貌和大小进行调节,与其他方法相比,静电喷雾法制备的产品粒径分布更窄<sup>[45]</sup>。此方法制备的核壳结构铝-氟聚物反应性物质比物理混合法制备的包覆效果更好,

有更好的界面相互作用和更优异的放热性能。但用静电喷雾法制备铝-氟聚物反应性物质需要将氟聚物溶解于有机溶剂中,而多数氟聚物的溶解性较差,这使得此方法的应用范围受限,其次该方法的生产能力太低,不能用于大规模生产。

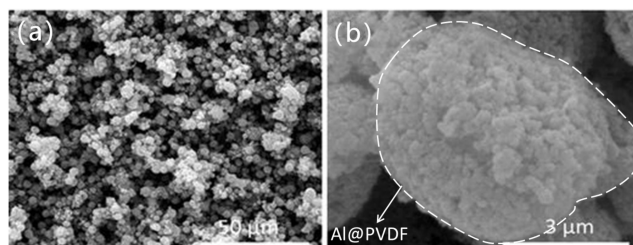


图5 Al@PVDF的SEM照片<sup>[40]</sup>

Fig.5 SEM images of Al@PVDF<sup>[40]</sup>

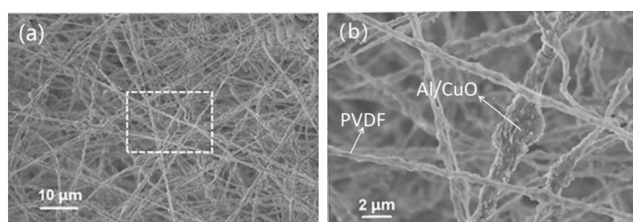


图6 Al/CuO/PVDF的SEM照片<sup>[43]</sup>

Fig.6 SEM images of Al/CuO/PVDF<sup>[43]</sup>

#### 2.5 溶剂/非溶剂法

溶剂/非溶剂法利用的是溶解度原理,当溶液处于过饱和状态时,溶质会析出成核,后成长为晶体。原则上,要求析出的溶质粒径越小越好,这样溶质能更好地包覆在其他物质表面<sup>[46]</sup>。Ye<sup>[47]</sup>等用乙酸乙酯为溶剂,环己烷为非溶剂,将氟橡胶(Viton B)包覆到铝粉表面,制得核壳结构的Al@Viton B复合材料,扫描电镜如图7所示,在室温和50%相对湿度下储存约8个月后,制备的复合材料的活性铝含量高于原铝颗粒。且铝粉在表面包覆Viton B后,能量释放更加集中迅速。Ke<sup>[48]</sup>等用溶剂/非溶剂法制备了Al/PVDF复合材料,与原料铝粉相比具有更好的防水、抗老化、耐腐蚀性能和反应放热性,加入了PVDF后Al与水的接触角由24.5°提高到104.0°,在25℃的水中放置五天,活性铝含量仍有原料铝粉的一半,说明PVDF能对Al进行有效的保护。

溶剂非溶剂法操作简单、对设备和原材料要求不高并且能用于大规模生产,此方法是在有机溶剂中处理金属粉末,相较于球磨法等方法有更高的安全性,制备的铝-氟聚物反应性物质也比物理混合法所制备的有更好的包覆效果,能量释放更加集中迅速。但此方

法在制备过程中会产生大量废气,制备结束后会产生大量的有机溶剂废液,对环境造成污染。此外,多数氟聚合物的溶解性较差,这使得溶剂非溶剂法的应用范围很有限。

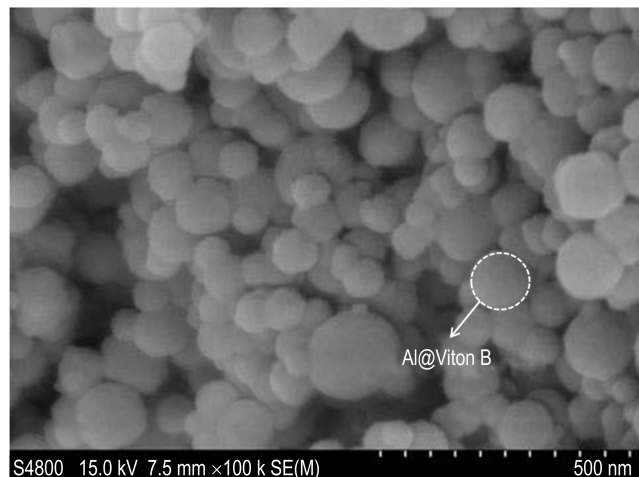


图7 Al/Viton B的SEM照片<sup>[47]</sup>

Fig.7 SEM image of Al@Viton B<sup>[47]</sup>

## 2.6 3D打印

3D打印是以计算机科学为基础,运用可黏合材料,通过逐层打印的方式来得到成形实体的快速成型技术。它包括选区激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)、熔融堆积成型(Fused Deposition Modeling, FDM)等多项技术。McCollum<sup>[49]</sup>等将3D打印技术用于铝-氟聚合物反应材料的制备,挤出成型制备Al/PVDF复合材料,初步了解热处理过程对复合材料反应性和燃烧性能的影响,发现因为复合材料的密度很高,铝的质量分数仅有为6%时,复合材料就能维持燃烧。金属含量越高,熔体粘度越大,这使得富金属燃料的复合材料制备过程难度较大,但随着研究的深入,研究者发现加入某些有机改良剂可以减小熔体粘度。Bencomo<sup>[50]</sup>等在制备过程中加入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),用熔融沉积技术制备出热稳定性好的Al/PVDF复合材料,点火延迟时间显著缩短且能产生稳定传播的火焰。可以通过改变PMMA的浓度而改变复合材料的燃烧性能,且不会改变Al和PVDF的反应机制。Rehwoldt<sup>[51]</sup>等将PVDF溶于DMF中,并加入Al制得前驱液,直写成型制得复合薄膜,Al能均匀地分布在PVDF基底中。Nuglo<sup>[52]</sup>等直写成型制得Al/THV(THV为四氟乙烯,六氟丙烯和偏二氟乙烯的聚合物)复合材料,增加印刷痕迹表观直径可使得微米Al复合材料的火焰传播速度是微米Al复合材料的四

倍,当印刷痕迹表观直径达到2 mm,火焰传播趋于稳定。Wang<sup>[53]</sup>用直写成型法制备了Al/PVDF、Al/THV、Al/Viton复合材料,发现Al/PVDF复合材料具有最快的燃烧速率,但火焰温度为1500 K,小于Al/Viton(2000 K)和Al/THV(2500 K)复合材料的火焰温度,作者认为氟含量更高的THV,受热分解时会产生更多的CF<sub>x</sub>和更少的HF,Al和CF<sub>x</sub>反应会释放更多的能量,导致Al/THV复合材料火焰温度最高,Al/PVDF复合材料扫描电镜如图8所示。

3D打印可对任意形状的原料进行直接成型,铝粉颗粒能较好地分散在氟聚合物基底中,团聚较小,使得燃料和氧化剂接触面积大,从而改善铝粉的能量释放,此方法制备的复合材料密度很高,复合材料中铝粉较少时也能维持燃烧,制备的产品精度高、瑕疵率低、密度一致性好,并且已经有工业化的实例。但含能材料的传统机械加工过程都伴有能量释放,这对远程控制、冷却系统等有较高要求,以防对人员造成伤害<sup>[54]</sup>。

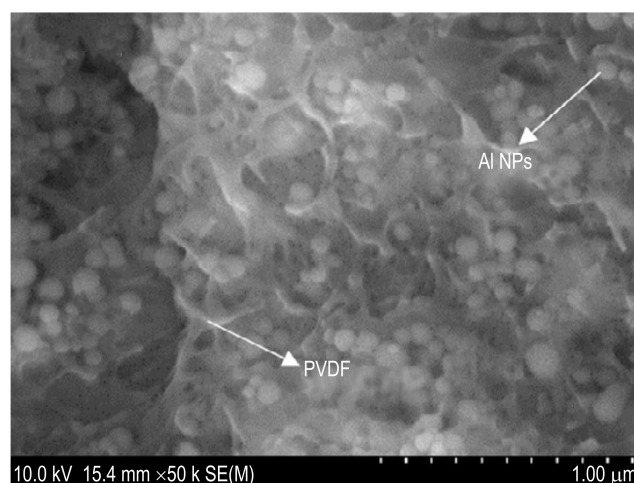


图8 Al/PVDF的扫描电镜图<sup>[49]</sup>

Fig.8 SEM image of Al/PVDF<sup>[49]</sup>

## 2.7 不同制备方法的特点

一般情况下,铝粉和氟聚合物之间接触程度越大,制备的复合材料也会具有更好的能量释放特性和燃烧性能。物理混合法不能改变铝粉和氟聚合物的原有形状,仅能将少数的铝粉和氟聚合物挨在一起,复合材料中燃料和氧化物之间的接触面积有限,不能对铝粉颗粒进行良好的包覆;球磨法则通过反复的撞击剪切制备出薄片状复合材料,铝粉和氟聚合物紧密结合在一起的,接触面积大,传质距离小,复合材料的密度接近理论密度,燃烧焓高;原位气相沉积法、静电喷雾法和溶剂/非溶剂法可以制备出包覆良好的核壳结构复合材料,核

壳结构的包覆,不仅能改善其能量释放性能和燃烧性能,也能对内核Al进行保护,提高复合材料的抗老化性能;磁控溅射法制备交替薄层复合材料,燃料和氧化剂接触面积大,使得反应起始温度低,反应释放的能量大;3D打印法制备富金属体系的复合材料难度大,所以制备的复合粒子铝含量较低,但复合粒子密度较高,能产生稳定传播的火焰,包覆效果好,点火延迟时间显著缩短。

### 3 铝-氟聚合物反应性物质的反应过程

#### 3.1 慢速升温的反应过程

很长一段时间内,铝表面的氧化铝被认为是惰性层,对能量释放没有贡献。然而Osborne<sup>[55]</sup>等发现氟聚合物分解产物能与惰性的氧化铝发生放热反应,此反应又会继续促进氟聚合物的分解,这些反应发生在主反应之前,被称为预先点火反应(Preignition reaction, PIR),此理论一提出,便引起了学术界的广泛关注。许多学者通过研究PIR而改变复合材料的反应性能以满足自身需求,Kappagantula<sup>[19]</sup>等在纳米铝粉表面包覆一层PFTD和PFS,发现—CF<sub>2</sub>—链更长的PFTD能有效降低PIR起始反应温度,制得了火焰传播速度更高的复合材料。Mulamba<sup>[56]</sup>等合成了不同链长PTFE与Al粉反应,发现链长较大的PTFE更容易裂解生成碳氟自由基,与Al粉的PIR更剧烈。Padhye<sup>[23]</sup>等发现物理混合Al和PTFE时所选用的溶剂(正己烷、丙酮、异丙醇)也对最终的产品性能有较大的影响。溶剂可以通过改变表面羟基的密度和酸碱特性来改变催化性能,在丙酮(体积0.9%)和异丙醇(体积0.1%)中都有一定的水,而正己烷中水分很少,所以正己烷中处理的铝粉表面羟基密度较低。PIR中氟自由基中的F原子取代了氧化铝表面的羟基形成Al—F键,所以PIR的激烈程度与表面羟基密度成正比,在丙酮中处理的Al/PTFE的PIR反应热是正己烷的2.1倍。McCollum<sup>[27, 49, 57]</sup>等发现氧化层厚度对PIR有很大影响,在相同制备条件氧化层厚度为50nm时PIR效应最明显,进而使得能量传播更快,燃烧性能更好。

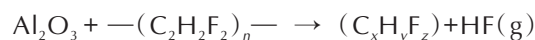
研究者们普遍认为一些铝-氟聚合物反应性物质在慢速升温下反应过程可以表达成:氟聚合物受热分解成氧化性很强的碳氟自由基,随后这些碳氟自由基与铝粉表面的惰性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应,此反应又进一步促进氟聚合物的分解,即上文所述PIR,之后暴露出来的Al会被未反应完的氟聚合物继续氧化生成AlF<sub>3</sub>,这一步被称为主

反应。PIR与主反应正相关,PIR放出更多的热量,火焰传播速度也会更快。

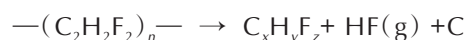
#### 3.2 快速升温的反应过程

含能材料的能量主要以燃烧和爆炸两种方式进行释放,这两种方式都比较迅速,所以用温度快速跃迁/飞行质谱等快速升温的技术能更好地表征含能材料的点火和燃烧反应。Delisio<sup>[58]</sup>等用温度快速跃迁/飞行质谱技术来探究Al/PVDF的反应过程,提出HF气体的释放可分为三个阶段。首先,与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层接触的PVDF在400℃被催化分解生成了HF气体和中间产物C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>,如反应式(1)所示。其次,未与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>惰性层接触的PVDF在大约在500℃受热裂解生成HF气体、中间产物C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>以及固体碳,如反应式(2)所示,且有无Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>惰性层的存在对PVDF的热裂解反应没有太大影响。最后,生成的中间物不稳定,受热易分解成HF气体和固体碳,如反应式(3)所示,但反应速度相对缓慢。一旦有HF生成,铝的氟化就会发生,如反应式(4)所示,铝核会通过壳层多孔的AlF<sub>3</sub>与HF接触或者壳层破裂将铝暴露出来进行反应。其研究结果较为直观的展示了Al/PVDF复合材料燃烧时各类物质的反应路径,但缺乏理论分析。

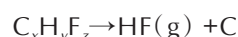
##### (1) 催化PVDF分解(PIR)



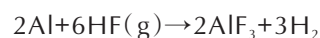
##### (2) PVDF受热裂解



##### (3) 中间体的分解



##### (4) 铝的氟化



黄川<sup>[59]</sup>等用温度快速跃迁/飞行质谱技术来探究Al/PVDF的反应过程,发现来自PVDF熔融后的游离态含氟粒子能够与氧化铝结合,通过取代羟基和氧化铝生成氟化铝,有较强催化性能的氟化铝加速PVDF分解生成HF,在氧化层被游离态含氟粒子部分破坏或完全破坏后,Al达到熔点时就会从铝粉中迁移出来,同时Al在迁移过程中与周围游离态的HF反应,最后生成AlF和H<sub>2</sub>。

目前对铝-氟聚合物反应性物质在快速升温下的反应过程的研究大多集中在Al/PVDF复合材料且还处于初步阶段,研究者们普遍为是PVDF分解产物HF与Al进行反应,从而释放出大量能量。

## 4 结论和展望

目前研究者们已经可以在掌握制备原理基础上,用各种不同制备方法制备出满足自身需求的铝-氟聚合物反应性物质,因其应用背景不同,制备出的反应性物质性能参数也不尽相同,但最终目的无外乎是制备出释能特性优异且包覆良好、粒度小、纯度高、并且适用于大规模生产的产品,在目前的制备方法中没有任何一种方法能满足上述所有要求,绝大多数方法在工业化生产方面的问题尤为突出,后续的研究方向可能会偏向于改进或结合现有制备方法,以期能够实现铝-氟聚合物反应性物质的大规模生产,在今后的研究中需要找一种新的制备方法或者结合上述两种以上方法对制备方法进行改进<sup>[60-62]</sup>。

此外,不同方法制备的反应性物质中铝与氟聚合物的结合、包覆机理同样缺乏系统研究,后续研究对此部分内容进行完善,或可实现产品的高效制备,成为工业化生产方案的另一个突破口。在反应机理方面,尽管学者们已经对各种铝-氟聚合物反应性物质做了很多研究,但大多研究仍浮于表面,基本为反应规律的总结性描述,未深入到反应机理层面,尤其是PIR反应过程与反应性物质整体活性提高之间的关系,氟聚合物对铝粉的诱导、助燃机理等方面的研究十分匮乏,即使是研究的较多的Al/PTFE复合材料,也不能详细地描述其反应过程。在今后的研究中,深入、系统的研究铝-氟聚合物反应性物质的反应机理,对于扩展其应用范围,制备特种功能化反应性材料,具有十分重要的意义。

### 参考文献:

- [1] 孙业斌, 惠召明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995: 1-20.  
SUN Ye-bin, HUI Zhao-ming, CAO Xin-mao. Military mixed explosives[M]. Beijing: The Ordnance Industry Press, 1995: 1-20.
- [2] Grishkin A M, Dubnov L V, Davidov V Y, et al. Effect of powdered aluminum additives on the detonation parameters of high explosives[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1993, 29(2): 239-241.
- [3] 黄辉, 黄勇, 李尚斌. 含纳米级铝粉的复合炸药研究[J]. 火炸药学报, 2002(2): 1-3.  
HUANG Hui, HUANG Yong, LI Shang-bin. Research on composite explosive with nano-aluminium[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(2): 1-3.
- [4] 蒋小华, 龙新平, 何碧, 等. 有氧化剂(AP)含铝炸药的爆轰性能[J]. 爆炸与冲击, 2005, 25(1): 26-30.  
JIANG Xiao-hua, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. Numerical simulation of detonation in aluminized explosives containing oxidiser (AP)[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2005, 25(1): 26-30.
- [5] Zhou Z Q, Nie J X, Ou Z C, et al. Effects of the aluminum content on the shock wave pressure and the acceleration ability of RDX-based aluminized explosives[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(14): 144906.
- [6] 朱丽娟, 李奇志, 潘永平. 水与含铝炸药的反应对库存航炮弹的影响[J]. 火炸药学报, 1994(1): 26-28.  
ZHU Li-xian, LI Qi-zhi, PAN Yong-ping. Effect of reaction of water and aluminum-containing explosives on stock aerial gun shells(in Chinese)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1994(1): 26-28.
- [7] Jouet R J, Carney J R, Granholm R H, et al. Preparation and reactivity analysis of novel perfluoroalkyl coated aluminium nanocomposites[J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 22(4): 422-429.
- [8] 王军, 张文超, 沈瑞琪, 等. 纳米铝热剂的研究进展[J]. 火炸药学报, 2014, 37(4): 1-8, 44.  
WANG Jun, ZHANG Wen-chao, SHEN Rui-qi, et al. Research progress of nano thermite[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(4): 1-8, 44.
- [9] 刘勇, 白海军, 甘巧玉, 等. 含能铝粉表面改性技术研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(10): 1017-1025.  
LIU Yong, BAI Hai-jun, GAN Qiao-yu, et al. Surface modification technologies of energetic aluminum powders: a review[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(10): 1017-1025.
- [10] Wang J, Qu Y, Gong F, et al. A promising strategy to obtain high energy output and combustion properties by self-activation of nano-Al[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 204: 220-226.
- [11] Li X, Guerier P, Zhou W, et al. Direct deposit laminate nanocomposites with enhanced propellant properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17): 9103-9109.
- [12] Pantoya M L, Dean S W. The influence of alumina passivation on nano-Al/Teflon reactions[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 493(1): 109-110.
- [13] Yarrington C D, Groven L J, Reeves R V, et al. The effect of doping on the combustion and reaction kinetics of silicon reactives[J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(9): 1835-1841.
- [14] Kettwich S C, Kappagantula K, Kusel B S, et al. Thermal investigations of nanoaluminum/perfluoropolyether core-shell impregnated composites for structural energetics[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 591: 45-50.
- [15] Jouet R J, Warren A D, Rosenberg D M, et al. Surface passivation of bare aluminum nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(11): 2987-2996.
- [16] Kaplowitz D A, Jian G, Gaskell K, et al. Aerosol synthesis and reactivity of thin oxide shell aluminum nanoparticles via fluorocarboxylic acid functional coating[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, 30: 881-887.
- [17] Granier J J, Pantoya M L. Laser ignition of nanocomposite thermites[J]. *Combustion and Flame*, 2004, 138: 373-383.
- [18] 姚二岗, 赵凤起, 郝海霞, 等. 全氟十四酸包覆纳米铝粉的制备及点火燃烧性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 70-75.  
YAO Er-gang, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Preparation of aluminum nanopowders coated with perfluorotetradecanoic acid and its ignition and combustion characteristics[J].

- Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 70-75.
- [19] Kappagantula K S, Farley C, Pantoya M L, et al. Tuning energetic material reactivity using surface functionalization of aluminum fuels[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(46):24469-24475.
- [20] Kappagantula K S, Pantoya M L, Horn J. Effect of surface coatings on aluminum fuel particles toward nanocomposite combustion[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 237: 456-459.
- [21] Ke X, Guo S, Gou B, et al. Superhydrophobic fluorine-containing protective coating to endow Al nanoparticles with long-term storage stability and self-activation reaction capability[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(19):1901025.
- [22] He W, Liu P, He G, et al. Highly reactive metastable intermixed composites (MICs): Preparation and characterization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(41):1706293.
- [23] Padhye R, McCollum J, Korzeniewski C, et al. Examining hydroxyl-alumina bonding toward aluminum nanoparticle reactivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(47): 26547-26553.
- [24] Dolgoborodov A Y, Makhov M N, Kolbanov I V, et al. Detonation in an aluminum-teflon mixture[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2005, 81(7):311-314.
- [25] He W, Liu P, Gong F, et al. Tuning the reactivity of metastable intermixed composite n Al/PTFE by polydopamine interfacial control[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38):32849-32858.
- [26] 闫涛, 任慧, 马爱娥, 等. 氟橡胶包覆层对纳米铝粉性能的影响研究[J]. *兵工学报*, 2019, 40(8):1611-1617.  
YAN Tao, REN Hui, MA Ai-e, et al. Effect of fluororubber coating on the properties of nano-aluminum powders[J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(8): 1611-1617.
- [27] McCollum J, Pantoya M L, Iacono S T. Catalyzing aluminum particle reactivity with a fluorine oligomer surface coating for energy generating applications[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 180:265-271.
- [28] Huang S, Pan M, Deng S, et al. Modified micro-emulsion synthesis of highly dispersed Al/PVDF composites with enhanced combustion properties[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(5):1801330.
- [29] Valluri S K, Schoenitz M, Dreizin E. Fluorine-containing oxidizers for metal fuels in energetic formulations[J]. *Defence Technology*, 2019, 15:1-22.
- [30] Huston M R, Sippel T R. Confined flame propagation of Al/PTFE mechanically activated composites[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 203:83-91.
- [31] 陶俊, 王晓峰, 韩仲熙, 等. 铝粉/聚四氟乙烯机械活化含能材料的制备及其微观性能研究[J]. *材料导报*, 2018, 32(6): 894-898.  
TAO Jun, WANG Xiao-feng, HAN Zhong-xi, et al. Preparation and microstructure of aluminum powder/polytetrafluoroethylene mechanical activated energetic composites[J]. *Materials Review*, 2018, 32(6): 894-898.
- [32] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Altering reactivity of aluminum with selective inclusion of polytetrafluoroethylene through mechanical activation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(2):286-295.
- [33] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Modifying aluminum reactivity with poly(Carbon Monofluoride) via mechanical activation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(3): 321-326.
- [34] 屠仁举, 张冬梅, 王旭波, 等. Al/PMF(氟化石墨)复合粉末的制备与热性能[J]. *固体火箭技术*, 2018, 41(3):350-355.  
TU Ren-ju, ZHANG Dong-mei, WANG Xu-Bo, et al. Preparation and thermal properties of Al/PMF composite powder[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(3): 350-355.
- [35] 李艺, 郭晓燕, 杨荣杰, 等. 铝/有机氟化物复合物对含铝HTPB推进剂燃烧性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(6):74-79.  
LI Yi, GUO Xiao-yan, YANG Rong-jie, et al. Effect of aluminum/organic fluoride composite on the combustion properties of aluminized HTPB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(6): 74-79.
- [36] Wang J, Jiang X, Zhang L, et al. Design and fabrication of energetic superlattice like-PTFE/Al with superior performance and application in functional micro-initiator[J]. *Nano Energy*, 2015, 12:597-605.
- [37] 蒋小军, 王军, 沈金朋, 等. PTFE/Al反应多层膜的制备及力学性能[J]. *含能材料*, 2014, 22(3):365-370.  
JIANG Xiao-jun, WANG Jun, SHEN Jin-peng, et al. Preparation and mechanical properties of PTFE/Al reactive multilayer films[J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 365-370.
- [38] Zhou X, Xu D, Lu J, et al. CuO/Mg/fluorocarbon sandwich-structure superhydrophobic nanoenergetic composite with anti-humidity property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266:163-170.
- [39] Wang J, Qiao Z, Yang Y, et al. Core-shell Al-polytetrafluoroethylene (PTFE) configurations to enhance reaction kinetics and energy performance for nanoenergetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(1):279-284.
- [40] Yang H, Yang H, Huang C, et al. Tuning reactivity of nano-aluminum with fluoropolymer via electrospray deposition[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(3): 2293-2299.
- [41] Huang C, Jian G, Delisio J B, et al. Electrospray deposition of energetic polymer nanocomposites with high mass particle loadings: A prelude to 3D printing of rocket motors[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(1):95-101.
- [42] Wang H, DeLisio J B, Holdren S, et al. Mesoporous silica spheres incorporated aluminum/poly(vinylidene fluoride) for enhanced burning propellants[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(2):1700547.
- [43] Lyu J, Chen S, He W, et al. Fabrication of high-performance graphene oxide doped PVDF/CuO/Al nanocomposites via electrospinning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 129-137.
- [44] He W, Li Z, Chen S, et al. Energetic metastable n-Al@PVDF/EMOF composite nanofibers with improved combustion performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383:123146.
- [45] 王海洋. 纳米含能材料的静电喷雾法制备与燃烧特性表征[D]. 南京:南京理工大学, 2015.  
WANG Hai-yang. Electrospray formation of nano energetic materials and characterization of the combustion properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.



- [46] Kumar R, Siril P F, Soni P. Tuning the particle size and morphology of high energetic material nanocrystals [J]. *Defence Technology*, 2015,11:382-389.
- [47] Ye M, Zhang S, Liu S, et al. Preparation and characterization of pyrotechnics binder-coated nano-aluminum composite particles[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017,35(3):300-313.
- [48] Ke X, Guo S, Zhang G, et al. Safe preparation, energetic performance and reaction mechanism of corrosion-resistant Al/PVDF nanocomposite films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018,6(36):17713-17723.
- [49] McCollum J, Morey A M, Iacono S T. Morphological and combustion study of interface effects in aluminum-poly(vinylidene fluoride) composites [J]. *Materials and Design*, 2017, 134:64-70.
- [50] Bencomo J A, Iacono S T, McCollum J. 3D printing multifunctional fluorinated nanocomposites: tuning electroactivity, rheology and chemical reactivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018,6:12308-12315.
- [51] Rehwoldt M, Wang H, Kline D J, et al. Ignition and combustion analysis of direct write fabricated aluminum/metal oxide/PVDF films[J]. *Combustion and Flame*, 2020,211:260-269.
- [52] Ruz-Nuglo F D, Groven L J. 3-D Printing and development of fluoropolymer based reactive inks [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017,20(2):1700390.
- [53] Wang H, Rehwoldt M, Kline D J, et al. Comparison study of the ignition and combustion characteristics of directly-written Al/PVDF, Al/Viton and Al/THV composites [J]. *Combustion and Flame*, 2019,201:181-186.
- [54] 孙义龙. 溶剂法含能材料增材制造试验系统中材料的工艺适应性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.  
SUN Yi-long. Study on process adaptability of energetic material in additive manufacturing by solvent method[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [55] Osborne D T, Pantoya M L. Effect of Al particle size on the thermal degradation of Al/Teflon mixtures[J]. *Combustion Science and Technology*, 2007,179(8):1467-1480.
- [56] Mulamba O, Pantoya M L. Exothermic surface chemistry on aluminum particles promoting reactivity [J]. *Applied Surface Science*, 2014,315:90-94.
- [57] McCollum J, Pantoya M L, Iacono S T. Activating aluminum reactivity with fluoropolymer coatings for improved energetic composite combustion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015,7(33):18742-18749.
- [58] DeLisio J B, Hu X, Wu T, et al. Probing the reaction mechanism of aluminum/poly (vinylidene fluoride) composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016,120(24):5534-5542.
- [59] 黄川. 纳米铝基复合含能薄膜、微球的制备及反应特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.  
HUANG Chuan. Preparation and reaction properties of nano-aluminum based composite energetic film and microsphere [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [60] Gaurav M, Ramakrishna P A. Effect of mechanical activation of high specific surface area aluminium with PTFE on composite solid propellant [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 166: 203-215.
- [61] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles[J]. *Combustion and Flame*, 2014,161(1):311-321.
- [62] Liu S, Ye M, Han A, et al. Preparation and characterization of energetic materials coated superfine aluminum particles [J]. *Applied Surface Science*, 2014,288:349-355.

## Preparation and Research Progress of Aluminum-fluoropolymer Reactive Materials

WANG Jing-yan<sup>1</sup>, WANG Yi-zhi<sup>2</sup>, HAN Zhi-wei<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Nanjing Changshan Chemical Co., Ltd., Nanjing 211103, China)

**Abstract:** Six preparation methods of physical mixing, ball milling, vapor deposition, electrostatic spray/spinning, solvent/non-solvent and 3D printing for aluminum-fluoro reactive materials are summarized. Recent research progress of Al-fluoropolymer reactive materials are reviewed from the aspect of product performance and method advantages and disadvantages. The reaction process of aluminum-fluoropolymer reactive materials at slow heating rate and fast heating rate are introduced. The promising research directions in the future are pointed out, including design a new method that combines the advantages of various preparation methods and more attention should be paid to strengthen the research on the reaction mechanism of aluminum-fluoropolymer reactive materials when heated.

**Key words:** aluminum; fluoropolymer; reactive material; preparation method; reaction process

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020113

(责编: 王艳秀)