

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.02.005

# 聚四氟乙烯包覆铝粉烧结的模拟与分析\*

陶 俊 王晓峰 王彩玲 韩仲熙 黄亚峰 刁小强

西安近代化学研究所(西安,710065)

[摘 要] 为了分析烧结过程对聚四氟乙烯(PTFE)包覆 Al 粉性能的影响,利用分子动力学手段计算了 298 K 和 678 K 时 PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)、(010) 及 (100) 晶面  $6 \times 6$  晶层的结合能,利用耗散粒子动力学手段模拟了 298 K 和 678 K 时  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 在不同时刻的介观状态。计算及模拟结果表明:298 K 时,PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)、(010) 及 (100) 晶面的  $6 \times 6$  晶层的结合能分别为 2 782.67、5 582.97 及 4 634.32 kJ/mol;678 K 时 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)、(010) 及 (100) 晶面的结合能分别是 2 835.29、5 537.54 及 4 608.49 kJ/mol。低温时,PTFE 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混溶性差,两种物质发生明显分相;高温时,PTFE 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混溶性较好,没有发生明显的分相。烧结过程有助于 PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的扩散,同时还可以提高聚合物与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混溶性,但对 PTFE 包覆 Al 粉的强度影响不大。

[关键词] 分子动力学;耗散粒子动力学;聚四氟乙烯;结合能;混溶性

[分类号] TD235.2<sup>+</sup>1; O641

## 引言

在准静态或静态载荷下,大多数含能性反应材料(如燃料和氧化剂等)都足够钝感,爆炸桥丝或火焰等传统的引发技术,都不足够维持其反应<sup>[1-2]</sup>。氟聚物反应材料是目前研究较多的含能性反应材料,Al 粉/聚四氟乙烯(PTFE)复合物具有良好的热效应,二者发生反应并生成凝聚态产物,在反应计量比为 26.5% Al 时,放热约 8 665 kJ/kg,高于许多含铝炸药<sup>[3-4]</sup>。该材料可应用于许多领域<sup>[5-7]</sup>;可发展成一种新的高效毁伤单元,从而大幅度增加防空和反轻型装甲能力;可作为火箭的推进系统或太空卫星的微推进系统;在石油工业方面,还可以用于射孔弹以增加石油开采效率。

部分文献提及 PTFE/Al 粉的烧结工艺<sup>[8-9]</sup>,但是烧结对 PTFE 包覆 Al 粉效果以及性能的影响尚未见报道。目前,炸药配方的设计及确定还主要依赖于实验,主要有以下缺点:实验周期长、实验费用高、难以预测配方性能、存在安全问题等。运用分子动力学(MD)模拟炸药及其组分的结构和性能有助于指导其配方设计<sup>[10-13]</sup>。

针对 PTFE 包覆 Al 粉的烧结工艺,本文对不同温度下的 PTFE/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合体系在 Compass 力场下进行 MD 模拟,并利用耗散粒子动力学(DPD)对不同温度下 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混溶性进行了模拟,对

其性能进行分析和比较,为 PTFE 包覆 Al 粉的烧结过程提供了理论指导和设计思路。

## 1 计算方法

### 1.1 MD 模拟

#### 1.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超晶胞的构建

$\text{Al}_2\text{O}_3$  为斜方六面体结构,晶胞属于 R-3C 空间群,晶胞参数为  $a = 0.476 \text{ nm}$ ,  $b = 5.128 \text{ nm}$ 。

为研究含氟聚合物对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面吸附的影响,采取 MS 软件切割分面方法,选取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) 晶面方向进行切割,再采用 Discover 模块中 smart minimizer 对表面进行 5 000 步能量优化。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为离子型晶体,分配力场后删除 Al—O 键。建立超晶胞 ( $6 \times 6$ ) 体系,不添加真空层<sup>[14]</sup>。

#### 1.1.2 含氟聚合物在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (001) $6 \times 6$ 晶层吸附模型的构建

先建立 PTFE(聚合度为 50) 分子结构,对结构进行能量优化,然后用 Amorphous 模块构建具有周期性边界条件的含氟聚合物的无定形模型。界面模型通过分层建模共聚实现,而后在 NVT 系综进行动力学模拟。分别构建 3 种含氟聚合物在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)  $6 \times 6$  晶层吸附模型。温度设为 298 K,选择 Andersen 控温方法,步长 1 fs,模拟步数为 20 万步,前 10 万步用于平衡,后 10 万步用于统计分析,每 50 步保存一次轨迹文件,用于分析结合能,得到其

\* 收稿日期:2014-08-24

基金项目:国防科工委基础产品创新计划火炸药科研专项

作者简介:陶俊(1987~),男,硕士,主要从事混合炸药研究。E-mail:taojun4712230@126.com

平衡构型。体系的平衡可由温度和能量的同时平衡来确定,当温度和能量在 5% ~ 10% 范围内波动,即可认为体系已达到平衡。

### 1.1.3 MD 模拟

模拟过程中,温度控制采取 Nose/Hoover 算法,压力控制采取 Andersen 算法,静电及范德华力的计算采取 Eward 长程加和方法。非键截断为 0.95 nm,模拟步长为 1.0 fs,温度为 298 K,选取 Compass 分子力场。

## 1.2 DPD 模拟

### 1.2.1 DPD 模型参数及模型构建

在本文的 DPD 模拟中, $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 PTFE 分子均采用粗粒化模型,将数个  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子粗化成红色珠子,用 Y 表示;PTFE 的 5 个结构单元粗化成绿色珠子,用 P 表示。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 PTFE 的数目比为 18 : 5。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 相互作用体系中珠子 Y 和 P 之间的相互作用参数的获取是建立 DPD 的关键。通过 Flory-Huggins 相混理论获取相互排斥力参数  $a_{ij}$ 。

### 1.2.2 珠子间相互作用参数

珠子 Y 和 P 之间的相互作用参数  $a_{ij}$  可以根据珠子之间的平均混合能,即 Flory-Huggins 相混理论求得。设定模拟体系的密度为  $\rho = 3$ ,同类珠子之间的相互作用参数为  $a_{ii} = 25 K_B T$ 。不同珠子之间的相互作用参数  $a_{ij}$  可以用式  $a_{ij} \approx a_{ii} + 3.27\chi_{ij}$  计算,并求得温度  $T = 298 \text{ K}$  及  $T = 678 \text{ K}$  时珠子 Y 和 P 之间的相互作用参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结对 PTFE 与 Al 粉结合能的影响

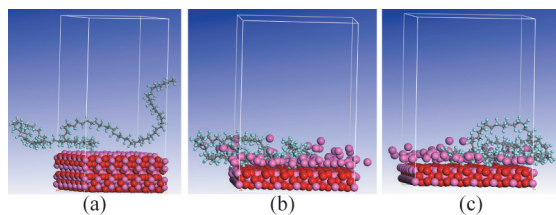
Al 粉/PTFE 复合体系的烧结过程是:首先将物料以一定升温速率加热到 678 K 左右,恒温一段时间,最后降温至常温。因此,可通过研究在烧结前的温度(298 K)以及烧结过程中的恒温温度(678 K)条件下 Al 粉/PTFE 混合体系的性能,了解烧结前后 PTFE 包覆 Al 粉性能的变化。

另外,Al 粉表面有一层致密的氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )薄膜,PTFE 不能透过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜与 Al 粉发生相互作用。因此,PTFE 与 Al 粉的相互作用实际上是与 Al 粉表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的作用。文中模拟了温度为 298 K 及 678 K 时 PTFE/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合体系的性能。

#### 2.1.1 低温时 PTFE 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结合能

图 1 列出了 PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)、(010) 及 (100) 晶面吸附的平衡结构。从图 1 可以看出,相对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) 晶面,PTFE 能更为紧密地贴合在 (010) 和 (100) 晶面上,PTFE 的加入使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (010) 及 (100) 晶面接触层的 Al 原子排列发生了明

显的改变,部分 PTFE 结构单元能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体中的氧原子直接接触。



(a) (001) 晶面; (b) (010) 晶面; (c) (100) 晶面

图 1 298 K 时 PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同晶面  $6 \times 6$  晶层上的平衡结构

Fig. 1 Balance structure of PTFE on the  $6 \times 6$  crystal layer of different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal planes at 298K

结合能是表征共混体系组分间相互作用力强度的特征参数,对共混体系的力学性能有着重要影响。含氟聚合物在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (011) 晶面的结合能可表示为:

$$E_b = -E_i = -[E_t - (E_c + E_p)] \quad (1)$$

式中: $E_b$  为聚合物与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶面的结合能, $E_b$  越大表明聚合物与晶面的相互作用能越强; $E_t$  为所得平衡结构求得的单点能; $E_c$  为去掉高分子链计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的单点能; $E_p$  为去掉  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子计算高聚物的单点能。

从表 1 可以看出,298 K 时,PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)、(010) 及 (100) 晶面的结合能分别是 2 782.67、5 582.97 及 4 634.32 kJ/mol。PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同晶面的结合能均为正值,PTFE 能稳定地吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同晶面,吸附不可逆。PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (010) 和 (100) 晶面的结合能要显著大于与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) 晶面的结合能, $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在着较为明显的各向异性,PTFE 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (010) 晶面的包覆强度最大。静电相互作用对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)/PTFE、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (010)/PTFE 及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100)/PTFE 结合能的贡献分别为 80.98%、88.27% 和 87.10%,PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同晶面的相互作用以静电相互作用为主,还有少量的范德华力等其他相互作用力。

#### 2.1.2 高温时 PTFE 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结合能

图 2 为 PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)、(010) 及 (100) 晶面吸附的平衡结构。与 298 K 时相似,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) 晶面相比,PTFE 能更为紧密地贴合在 (010) 和 (100) 晶面上,PTFE 的加入使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (010) 及 (100) 晶面接触层的 Al 原子排列发生明显改变,部分 PTFE 结构单元能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体中的氧原子直接接触。与 298 K 不同的是,678 K 时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (010) 和 (100) 晶面表面的 Al 原子排列的改变更为明显,温度的升高使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体表面 Al 原子运动加剧。

表 2 为 678 K 时 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同晶面  $6 \times 6$

表 1 298 K 时 PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同晶面 6×6 晶层的结合能

Tab. 1 Binding energy of PTFE on the 6×6 crystal layer of different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal planes at 298 K

样品		$E_l/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_p/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_c/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_b/(kJ \cdot mol^{-1})$	$C/\%$
(001) 晶面	$E$	-895 318.08	-2 232.58	-890 302.84	2 782.67	-
	$E_{vdw}$	-729 612.18	235.63	-729 396.21	451.61	16.48
	$E_{el}$	-162 876.45	-315.63	-160 338.65	2 219.66	80.98
(010) 晶面	$E$	-772 804.58	-2 083.98	-765 137.63	5 582.97	-
	$E_{vdw}$	-617 290.52	383.10	-617 068.61	605.01	8.59
	$E_{el}$	-152 773.60	-41.63	-147 804.09	4 927.88	88.27
(100) 晶面	$E$	-684 788.29	-2 066.22	-678 087.75	4 634.32	-
	$E_{vdw}$	-533 532.56	427.99	-533 412.93	547.62	11.82
	$E_{el}$	-148 498.84	-53.21	-144 409.09	4 036.54	87.10

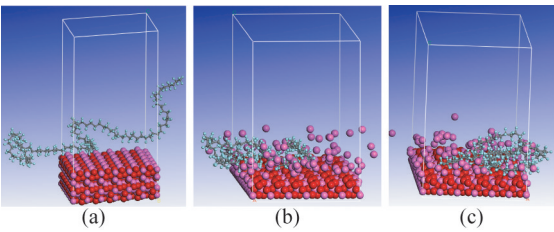
注: $E$ 为每个构型的单点能; $E_{vdw}$ 为每个结构中由范德华力作用贡献的能量; $E_{el}$ 为每个结构中由静电相互作用贡献的能量; $C$ 为范德华力作用或静电相互作用对  $E_b$  的贡献。

表 2 678 K 时 PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同晶面 6×6 晶层的结合能

Tab. 2 Binding energy of PTFE on the 6×6 crystal layer of different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal planes at 678K

样品		$E_l/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_p/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_c/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_b/(kJ \cdot mol^{-1})$	$C/\%$
(001) 晶面	$E$	-895 492.89	-2 329.10	-890 328.50	2 835.29	-
	$E_{vdw}$	-729 527.08	325.33	-729 400.51	451.90	15.94
	$E_{el}$	-162 958.59	-323.95	-160 359.97	2 161.81	76.25
(010) 晶面	$E$	-772 023.47	-1 076.77	-765 409.16	5 537.54	-
	$E_{vdw}$	-617 493.01	454.03	-617 364.93	582.11	10.51
	$E_{el}$	-152 674.75	-32.48	-147 779.26	4 863.01	87.82
(100) 晶面	$E$	-682 971.45	-1 129.35	-677 233.61	4 608.49	-
	$E_{vdw}$	-532 982.69	484.67	-532 924.33	543.02	11.78
	$E_{el}$	-148 072.65	-13.83	-144 043.59	4 015.22	87.13

注:各参数代表的物理量同表 1。



(a) (001) 晶面; (b) (010) 晶面; (c) (100) 晶面

图 2 678 K 时 PTFE 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同晶面 6×6 晶层上的平衡结构

Fig. 2 Balance structure of PTFE on the 6×6 crystal layer of different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal planes at 678K

晶层的结合能。从表 2 中可以看出,PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001)、(010) 及 (100) 晶面的结合能分别是 2 835.29、5 537.54 及 4 608.49 kJ/mol,PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同晶面的结合能均为正值,PTFE 能稳定地吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同晶面,吸附不可逆。与 298 K 时相比,678 K 时 PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) 晶面的结合能稍有增大,PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010)、(100) 晶面的结合能略有减小。由于增大、减小幅度都很小,说明温度对

PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同晶面的结合能影响不大。

2.2 烧结对 PTFE 包覆 Al 粉均匀性的影响

图 3 为通过 DPD 模拟得到的 298 K 时 PTFE 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同步数的介观结构。从图 3 可以看出,模型建立的初始状态 PTFE 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分散均匀,随着时间的推移,由于体系组分间的微相互作用,PTFE 珠子

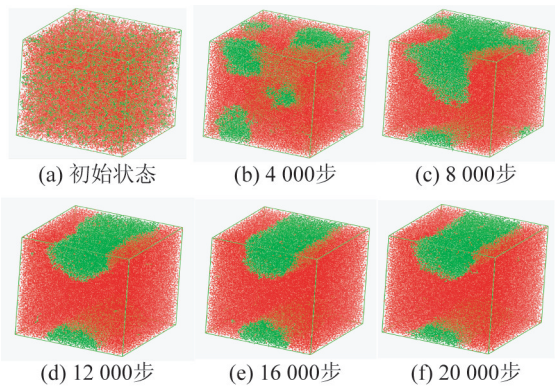


图 3 298 K 时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE 不同时刻的介观结构

Fig. 3 Mesoscopic state of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE at different times at 298 K



开始聚集;8 000 步时 PTFE 相和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相开始出现相分离;12 000 步时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 共混体系达到平衡,PTFE 相和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相出现了非常明显的相分离;随着模拟步数的增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 共混体系的介观结构不发生改变。

图 4 为通过 DPD 模拟得到的 678 K 时 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同步数的介观结构。从图 4 可以看出,模型建立的初始状态 PTFE 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分散均匀,随着时间的推移,部分 PTFE 珠子小范围内开始聚集;随着时间的推移,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 的介观结构变化不明显。与 298 K 时类似,12 000 步时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 共混体系基本达到平衡,随着模拟步数的增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 共混体系的介观结构不发生改变。

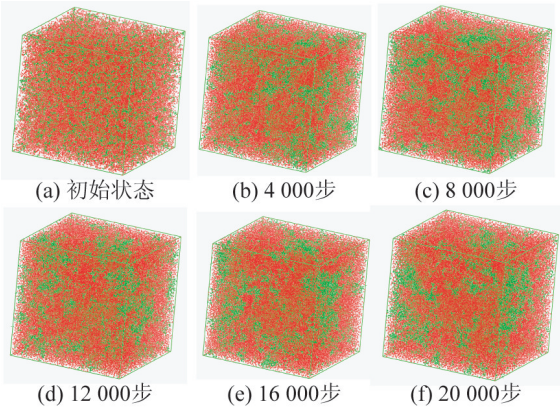


图 4 678 K 时  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 不同时刻的介观结构

Fig. 4 Mesoscopic state of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE at different times at 678 K

对比图 3 和图 4 可以发现,与 298 K 时相比,678 K 时  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 混合体系分散更加均匀,不存在明显的相分离现象。这说明,烧结过程有助于 PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的扩散,同时还可以提高聚合物与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混溶性。

2.3 烧结对 PTFE 包覆 Al 粉强度的影响

从 2.2 节中的 DPD 模拟结果可以看出,烧结前,PTFE 包覆 Al 粉均匀性不好,烧结过程可以明显改善 PTFE 包覆 Al 粉的均匀性。

因此,可以推测 PTFE 包覆 Al 粉的整个烧结过程可分为 3 个阶段(图 5):

I 是烧结前,PTFE 包覆 Al 粉均匀性不好,PTFE 团块吸附在 Al 粉表面,Al 粉的一大部分表面没有得到包覆;

II 是烧结过程中,一方面,温度的升高改善了 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混溶性,另一方面,温度 678 K 高于 PTFE 熔点,PTFE 熔融流动,可以较好地包覆在 Al 粉表面;

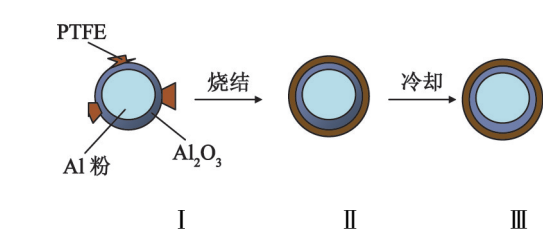


图 5 PTFE 包覆 Al 粉烧结过程示意图

Fig. 5 Sintered process of Al powder coated by PTFE

III 是从高温冷却到常温的过程,温度低于 PTFE 熔点时,PTFE 从流动态转变为固态,形成了外层为 PTFE、内层为 Al 粉的核壳结构。

烧结前 PTFE 包覆 Al 粉的强度可以用 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体之间的结合能来衡量;烧结后,要破坏 PTFE 包覆 Al 粉结构,需先破坏 PTFE 包覆壳层,PTFE 包覆 Al 粉的强度要通过 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体之间的结合能以及 PTFE 分子间相互作用能两个方面衡量。

若要了解烧结对 PTFE 包覆 Al 粉强度的影响,需将烧结后 PTFE 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体之间的结合能以及 PTFE 分子间相互作用能与烧结前 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体之间的结合能来对比,只要其中一个能量大于 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体之间的结合能,烧结都能增加包覆强度。在 2.1 节中已经发现,温度的改变对 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体之间的结合能影响不大,现在只需要比较烧结后 PTFE 分子间相互作用能与烧结前 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体之间的结合能,即可得出烧结对包覆强度影响的结果。

表 3 是通过 MD 模拟得到的 PTFE 分子间的相互作用能,298 K 和 678 K 时 PTFE 分子间的相互作用能分别为 180.49 kJ/mol 和 72.36 kJ/mol,相互作用能均为正值。但是,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 的结合能相比,PTFE 分子间相互作用能小 1~2 个数量级。

表 3 PTFE 分子间的相互作用能

Tab. 1 Interaction energy between PTFE molecules (kJ · mol<sup>-1</sup>)

T/ K	$E_t$	$E_A$	$E_B$	$E_b$
298	-7 613.07	-3 799.41	-3 633.17	180.49
678	-5 551.92	-2 710.98	-2 768.58	72.36

注:  $E_A$  代表 A 构型 PTFE 的单点能,  $E_B$  代表 B 构型 PTFE 的单点能。

从以上分析结果可以看出,温度对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 结合能影响不大,且 PTFE 分子间的相互作用能比  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 结合能小 1~2 个数量级。因此,可以判定烧结对 PTFE 包覆 Al 粉的强度影响不大。

### 3 验证

文献[2]中制备了 PTFE/Al 反应材料,并利用 SEM 手段表征了该反应材料,研究发现:

首先,烧结前后 Al 粉表面均能被 PTFE 包覆,这说明烧结前后 Al 粉和 PTFE 结合能为正值,PTFE 能有效包覆在 Al 粉表面,本文的模拟结果与其相符;

其次,烧结前材料中的 PTFE 聚集成片状,边缘呈絮状,分子排列紧密,而在烧结后,PTFE 分子的结构是由无数根细丝状晶体连接而成的多孔网状结构,这说明烧结前 PTFE 倾向于凝聚成一相,发生相分离,而烧结后 PTFE 与 Al 粉混溶性好,能分散在 Al 粉中,验证了模拟结果与实验结果的一致性。

### 4 结论

1) PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001)、(010) 及 (100) 晶面的结合能均为正值,PTFE 能稳定地吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的不同晶面,PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同晶面的相互作用以静电相互作用为主,还有少量的范德华力等其他相互作用力;温度对 PTFE 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同晶面的结合能影响不大。

2) 与 298 K 时相比,678 K 时  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 混合体系分散更加均匀,不存在明显的相分离现象。烧结过程有助于 PTFE 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的扩散,同时还可以提高聚合物与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混溶性。

3) 温度对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 结合能的影响不大,并且 PTFE 分子间的相互作用能比  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PTFE 结合能小 1~2 个数量级,烧结对 PTFE 包覆 Al 粉的强度影响不大。

### 参 考 文 献

- [1] Rose M T, Doll D W, Hodgson J R, et al. Reactive material enhanced projectiles and related methods; US, 2006/0011086 A1[P]. 2006-01-19.
- [2] 阳世清,徐松林,张彤. PTFE/Al 反应材料制备工艺及性能[J]. 国防科技大学学报,2008,30(6):39-42,62.  
Yang Shiqing, Xu Songlin, Zhang Tong. Preparation and performance of PTFE/Al reactive materials[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2008, 30(6): 39-42, 62.
- [3] Dolgoborodov A Yu, Streletskii A N, Makhov M N, et al. Explosive compositions based on the mechanoactivated metal-oxides mixtures [J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2007, 1(6): 606-611.
- [4] 何丽蓉,肖乐勤,营晓霞,等. n-Al/n-PTFE 复合物的热行为[J]. 火炸药学报,2012,35(5):29-32.  
He Lirong, Xiao Leqin, Jian Xiaoxia, et al. Thermal behaviour of n-Al/n-PTFE composite[J]. Chinese Journal of

Explosives & Propellants, 2012, 35(5): 29-32.

- [5] 徐松林,阳世清,徐文涛,等. PTFE/Al 反应材料的力学性能研究[J]. 高压物理学报,2009,23(5):384-388.  
Xu Songlin, Yang Shiqing, Xu Wentao, et al. Research on the mechanical performance of PTFE/Al reactive materials [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2009, 23(5): 384-388.
- [6] Bates L R, Bourne B. Oil well perforators; US, 2007/0056462 A1[P]. 2007-03-15.
- [7] Nielson D B, Truitt R M, Ashcroft B N. Reactive material enhanced projectiles and related methods; US, 2008/0035007 A1[P]. 2008-02-14.
- [8] 赵鹏铎,卢芳云,李俊玲,等. 活性材料 PTFE/Al 动态压缩性能[J]. 含能材料,2009,17(4):459-462.  
Zhao Pengduo, Lu Fangyun, Li Junling, et al. The dynamic compressive properties of PTFE/Al reactive materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(4): 459-462.
- [9] 徐松林. PTFE/Al 含能反应材料力学性能研究[D]. 长沙:国防科技大学,2010.  
Xu Songlin. Study on the mechanical performance of polytetrafluorethylene/Al energetic reactive materials [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2010.
- [10] 许晓娟,肖继军,黄辉,等.  $\epsilon$ -CL-20 基 PBX 结构与性能分子动力学模拟-HEDM 理论配方设计初探[J]. 中国科学 B 辑:化学,2007,37(6):556-563.
- [11] Sewell T D, Menikoff R, Bedrov D, et al. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX [J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 119(14): 7417-7426.
- [12] Qiu Ling, Xiao Heming, Zhu Weihua, et al. Ab initio and molecular dynamics study of crystalline TNAD (*trans*-1, 4, 5, 8-tetrabromo-1, 4, 5, 8-tetraazadecalin) [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(22): 10651-10661.
- [13] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京:科学出版社,2002:1-10.
- [14] 焦东明,杨月诚,强洪夫,等. 键合剂对 HTPB 和  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  之间界面作用的分子模拟[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 60-63.  
Jiao Dongming, Yang Yuecheng, Qiang Hongfu, et al. Molecular simulation of effect of bonding agents on interface interaction for HTPB and  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(4): 60-63.

(下转第 27 页)

- uid explosive; US, 3747679A[P]. 1973-07-24.
- [9] 洪有秋, 王又新. 液体炸药及其应用[J]. 爆破器材, 1980(1):4-10.
- [10] 吴晋军. 低渗油层层内深度爆炸技术作用机理及工艺试验研究[J]. 西安石油大学学报:自然科学版, 2011, 26(1):48-50.
- [11] 吴晋军, 刘长松, 耿新中, 等. 爆炸技术在修复变形套管中的应用[J]. 西安石油学院学报:自然科学版, 2001, 16(5):19-21.
- Wu Jinjun, Liu Changsong, Geng Xinzong, et al. Application of explosion technology to the repair of deformed casing [J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute: Natural Science Edition, 2001, 16(5):19-21.
- [12] 吴晋军, 廖红伟, 张杰. 水平井液体药高能气体压裂技术试验应用研究[J]. 钻采工艺, 2007, 30(1):50-53.
- [13] 吕春绪, 等. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003:441-442.

## Formulation of Modified Nitromethane Liquid Explosives Using Stimulation Technology of Exploding in Fracture

LIU Jiatong<sup>①</sup>, ZHOU Zheng<sup>①③</sup>, LI Zhanjun<sup>②</sup>, CUI Xiaorong<sup>②</sup>, QIAN Hua<sup>①③</sup>

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Guangdong Hongda Blasting Co., Ltd. (Guangdong Guangzhou, 510623)

③ National Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The research on the modification of nitromethane explosive using the single factor was performed and the optimum formulation of modified nitromethane liquid explosive with nitromethane 76%, ethylenediamine 5%, cellulose acetate 5%, aluminum powder 14% (mass fraction) was confirmed, based on the requirements of stimulation technology of exploding in fracture for the safety, physic-chemical properties and detonation of liquid explosive. The main properties of this modified nitromethane liquid explosive include viscosity 1342 mPa·s, pH value 8.0, volatilization ratio 2.0%, mechanical sensitivity 0, critical diameter of booster less than 2.5-3.0 mm, detonation volume 662 L/kg, explosion heat 5 749 kJ/kg, and detonation velocity 4 233 m/s. The results show that its properties met the requirements of stimulation technology of exploding in fracture to produce oil or gas in low-permeability reservoir.

[KEY WORDS] liquid explosive; nitromethane; exploding in fracture; reservoir; low-permeability

(上接第 22 页)

## Simulation and Analysis of the Sintering Process of Aluminum Powder Coated by Teflon

TAO Jun, WANG Xiaofeng, WANG Cailing, HAN Zhongxi, HUANG Yafeng, DIAO Xiaoqiang

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to analyze the effects of sintering process on the properties of aluminium powder coated by teflon (PTFE), the binding energy of PTFE on the 6×6 crystal layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001), (010) and (100) crystal plane at 298 K and 678 K were calculated by molecular dynamics method, and the mesoscopic state of PTFE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at different times at 298 K and 678 K were simulated by dissipative particle dynamics method. Calculation and simulation results show that the binding energy of PTFE on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001), (010) and (100) crystal plane at 298 K is 2 782.67, 5 582.97 kJ/mol and 4 634.32 kJ/mol, respectively; while at 678 K it is 2 835.29, 5 537.54 kJ/mol and 4 608.49 kJ/mol, respectively. The compatibility of PTFE and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is poor at low temperature, for which the two substances are separated. At elevated temperature PTFE and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> present better compatibility, without obvious phase separation. The sintering process promotes the diffusion of PTFE in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and also can increase the miscibility of the polymer and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, PTFE has little effect on the strength of coated aluminium powder.

[KEY WORDS] molecular dynamics; dissipative particle dynamics; PTFE; binding energy; miscibility