



DOI: 10.12382/bgxb.2022.1022

含氟高分子材料包覆铝核壳材料研究进展

郭学永^{1*}, 周近强¹, 李洪亮², 吴成成¹, 方华¹, 邓鹏¹, 朱艳丽¹, 刘睿¹

(1. 北京理工大学 爆炸科学技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111018)

摘要: 金属铝 (Al) 具有高燃烧热值、高密度、低耗氧量等优异性能, 是固体复合推进剂领域最受青睐的金属添加剂。为了提高固体复合推进剂的性能, 有必要采取措施对 Al 进行包覆改性。近年来含氟高分子包覆 Al 因其优异的综合性能而受到广泛关注。介绍了不同种类的含氟高分子包覆金属 Al 核壳材料、不同包覆方法、Al 核壳材料的性能以及含氟高分子与 Al 的作用机理, 总结发现通过 Al 核壳结构设计、含氟高分子引入和 Al 颗粒表面的自活化策略等途径, 含氟高分子与氧化铝层之间的表面发生剧烈的氧化过程, 增强 Al 核壳材料点火和燃烧性能, 显著改善推进剂的燃烧团聚和燃烧效率。但目前含氟高分子包覆 Al 核壳材料研究过程仍存在许多不足, 如缺乏新型多元含氟高分子包覆 Al 的能量性能的研究; 缺乏 Al 颗粒与包覆层在高升温速率下作用机理的认识; 包覆效率和批量制备能力低, 阻碍了其实际应用等。未来可从进一步增强朝着研发新型含氟聚合物、研究对反应历程中产物的实时捕捉和开发工业化生产制造技术等方面发展。

关键词: 含氟高分子; 铝核壳材料; 包覆; 复合固体推进剂

中图分类号: TJ55 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1093(2024)05-1534-13

Research Progress of Aluminum Core-shell Materials Coated with Fluorine-containing Polymer Materials

GUO Xueyong^{1*}, ZHOU Jinqiang¹, LI Hongliang², WU Chengcheng¹, FANG Hua¹, DENG Peng¹,
ZHU Yanli¹, LIU Rui¹

(1. State Key Laboratory of Explosive Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. Liaoning Qingyang Special Chemical Co., Ltd., Liaoyang 111018, Liaoning, China)

Abstract: Aluminum (Al) is the most popular metal additive in the field of composite solid propellants due to its high calorific value, high density and low oxygen consumption. In order to improve the performance of composite solid propellant, it is necessary to take measures to modify Al. In recent years, the fluorine-containing polymer coated Al has attracted wide attention due to its excellent comprehensive properties. This paper introduces the different kinds of metal aluminum core-shell materials coated with fluorine-containing polymer materials, the different coating methods, the properties of aluminum core-shell materials and the mechanism of action of fluorine-containing polymers and aluminum. The enhanced ignition and combustion performances of aluminum core-shell materials are due to the surface reaction between the fluorine-containing polymer and the alumina layer, resulting in a violent oxidation process.

收稿日期: 2022-11-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(22175026, 52022013, 51974031)

* 通信作者邮箱: must@bit.edu.cn

At the same time, the combustion agglomeration and combustion efficiency of aluminum core-shell material modified propellant are significantly improved. The problems existing in the research of fluorine-containing polymer coated aluminum materials are discussed, and the conclusion, prospect and possible research direction are put forward.

Keywords: fluorinated polymer; aluminum core-shell material; coating; composite solid propellant

0 引言

复合固体推进剂是火箭、卫星和巡航导弹领域中最重要推进能源之一^[1-3]。随着航空航天技术的快速发展和国家间竞争的日益加剧,对复合固体推进剂的性能提出了更高的要求^[4]。一种典型的复合固体推进剂主要包括氧化剂、燃料、固化剂、黏合剂、增塑剂和交联剂。金属燃料是现阶段固体推进剂的重要组成部分之一^[5-7],能够显著提高其能量性能和燃烧性能。铝(Al)粉具有高比表面积、高能量密度、高燃烧焓、低成本等优异的综合性能^[8-10],作为金属燃料可以显著提高推进剂的燃烧火焰温度和比冲,是固体推进剂领域最受青睐的金属添加剂^[11-12]。

金属Al的点火温度和燃烧速率是表征其点火燃烧特性的两个关键参数^[13-14]。一般来说,改变Al颗粒尺寸^[11, 15-16]和涂层包覆^[17-19]是目前针对金属Al点火燃烧特性改性处理的主要手段。微米铝粉(μAl)存在点火延迟时间长、反应效率低和反应产物团聚等现象^[20-22],严重影响实际释能效果。相较于 μAl ,纳米铝粉(nAl)由于尺度减小,环境热量和氧化性气体向内层活性Al的传输距离缩短,因此反应速度加快,点火延迟时间明显缩短^[23-25]。然而, nAl 团聚现象严重^[26],且成本比 μAl 增加。同时,随着Al颗粒粒径降低,低化学反应性和高熔点的 Al_2O_3 壳层含量增加,大大降低了点火效率,并对Al基材料的燃烧性能产生负面效应^[27]。此外, nAl 增加了推进剂制备过程中混合物的黏度,使其制造和加工更加困难。近年来,通过理想的涂层材料包覆Al核壳结构已被证明是一种获得协同性能的高效策略^[28-30]。通过添加适量包覆材料对Al颗粒表面功能化处理^[31-32],不仅赋予了复合固体推进剂良好的力学性能^[33],而且提高了Al抗氧化性能和燃烧性能^[34-36],从而显著提高了复合固体推进剂的能量性能和燃烧效率^[37]。因此,设计和构建不同材料包覆Al核壳结构、减少或消除 Al_2O_3 壳层,具有重要

的研究价值和广阔的应用前景。

高分子材料(聚合物材料)是由相对分子质量较高的高分子化合物为基础构成的材料,在多种技术中得到了广泛应用,包括食品包装^[38]、汽车^[39]或航空航天^[36, 40]。由于高分子材料具有分子链长、柔韧性好、耐磨、化学性质稳定和耐腐蚀等特点^[41],在Al包覆改性领域得到广泛研究和应用。其中,含氟高分子可被作为一种超强氧化剂,与目标(如炸药、金属)相遇会发生燃烧或爆炸,会影响含能材料的释能机制。含氟高分子作为保护层可以有效阻隔空气和水的渗透,延缓Al粉氧化,还可以激发 Al_2O_3 壳层表面预燃放热反应(Pre-ignition Reaction, PIR)。目前,含氟高分子材料的研究占比逐年增加,已经成为Al改性的主要包覆材料。

本文将含氟高分子分为单一含氟高分子、二元含氟高分子和多元含氟高分子三类,对含氟高分子材料包覆Al核壳结构材料的含氟高分子种类、包覆方法、性能及作用机理研究进行综述。

1 单一含氟高分子

近年来,单一含氟高分子作为涂层材料得到广泛研究和应用,如聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)、聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Difluoride, PVDF)、全氟聚醚(Perfluoropolyethers, PFPE)、全氟十四烷酸(Heptacosafuorotetradecanoic acid, PFTD)等,其具有优异的热稳定性、力学性能、耐化学性和制备简单等诸多优势。

1.1 PTFE

PTFE俗称塑料王,是一种以四氟乙烯作为单体聚合制得的高分子聚合物,具有氟含量高(76%)和超高能量密度(21 kJ/cm^3)的特点,通常用作金属Al的氟载体和氧化剂。用PTFE包覆Al形成的核壳结构增加了反应组分的界面接触面积,被认为是提高Al能量性能的良好选择。

Wang等^[42]采用原位化学气相沉积结合电爆炸丝法制备 nAl/PTFE 核壳纳米结构,将六氟环氧丙

烷($\text{CF}_3\text{CFOCF}_2$)在 200 °C 分解生成 CF_2 自由基,并聚合到 Al 颗粒表面,如图 1 所示。通过控制前驱体的化学计量比,可以调节 PTFE 壳层的形貌和 nAl/PTFE 的反应活性。其中,燃烧实验(0.60 g 样品被限制在一个开放的钢管中,钢管管长、内径和外径分别为 20.0 m、3.3 m 和 5.5 m)表明物理混合 nAl/PTFE 的平均燃烧速度低至 0.98 m/s。相比之下,nAl/PTFE 核壳材料的燃烧速度更快(3.85 m/s),能量释放速率更高。

此外,通过水滴接触角实验表明核壳体 nAl/PTFE(30 nm 厚度壳体)的接触角超过 118° ,并且接触角随着壳体厚度的增加而增大,但当 PTFE 壳厚度超过 30 nm 时则变化不明显。在此基础上通过添加高氯酸铵(Ammonium Perchlorate, AP)^[37]、碳纳米管和石墨烯^[43]调节了 Al/PTFE 的燃烧特性,提高了 Al/PTFE 体系的反应热、燃烧速率和增压速率。Zhao 等^[44]通过吸附和热处理成功地将具有保护和活化作用的 PTFE 涂层引入 μAl ($\sim 22 \mu\text{m}$) 表面,对 μAl 进行了核壳结构包覆。PTFE 壳层可以作为一种有效的钝化层,保护内部 Al 在老化过程中不被氧化。当老化时间为 60 d 时,Al/PTFE 中 Al 的减少量比原料球形 Al 减少了 84.7%。同时,PTFE 可以与 Al 发生反应,生成较薄的 AlF_3 层,促进 Al_2O_3 壳层的破坏,提高 Al 的氧化活性。当加热到 1 100 °C 时,与原料 Al 相比,Al/PTFE 中 Al 的转化率提高了 1.8 倍。

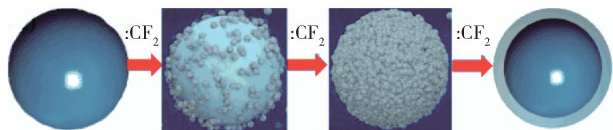


图 1 高能核壳 Al/PTFE 的结构

Fig. 1 Structure of high energy core-shell Al/PTFE

准确地调控 Al/PTFE 复合材料的燃烧性能,对于实际应用具有重要意义。在微观角度,Al/PTFE 核壳结构的能量输出可以通过改变 PTFE 壳的厚度来调节。随着制备技术工艺的逐步发展,如机械混合技术、球磨技术、超声辅助技术和 3D 打印技术等为制备和调控复合材料能量输出提供了新策略。Sippel 等^[45]采用机械混合制备 Al/PTFE 复合颗粒(质量分数比为 90%:10% 和 70%:30%),替代复合固体推进剂中的 Al 粉(球形、片状或纳米级),以改善 Al 颗粒的燃烧速率和抑制团聚。燃烧实验结果

表明,用 Al/PTFE(90%:10%)替代球形 Al 粉,对推进剂燃速无明显影响。然而,Al/PTFE(70%:30%)使压强指数从 0.36 增加到 0.58。与尺寸相近的球形 Al 和片状 Al 相比,Al/PTFE(70%:30%)使平均粗颗粒团聚体体积分别减小了 96% 和 99%。对燃烧产物表征发现,Al/PTFE(90%:10% 和 70%:30%)复合粒子均能减少产物的比例和直径。其中,使用 Al/PTFE(70%:30%)抑制团聚效果最显著,平均粗产物直径为 25 μm ,小于球形 Al 粉推进剂中收集的燃烧产物(76 μm)。

球磨法可以通过撞击、挤压、摩擦方式来激活 Al 粉与氟聚合物的活性。Xiao 等^[46]为了克服致密氧化层阻碍 Al 与水的水解反应,采用球磨法制备 Al/PTFE,研究了它们与高温水蒸气的反应性能。结果表明,PTFE 的加入显著促进了 Al 与水蒸气的反应。其中,燃烧实验结果表明 Al-8% PTFE 和 Al-10% PTFE 在水蒸气作用下具有较好的燃烧性能,如自燃延迟时间较短、自燃温度较低(562 °C 和 554 °C)。同时,文献[46]讨论了 Al/PTFE 与水蒸气的反应机理。如图 2 所示,Al/PTFE 在水蒸气中的反应可以描述为两个阶段。首先,PTFE 分解产生 C_2F_4 和 CF_2 ,然后 C_2F_4 和 CF_2 加速 Al 在水蒸气中的自燃,并与 Al 反应形成 AlF_3 和 Al_4C_3 ;随着反应继续进行, AlF_3 与水蒸气反应、生成 Al_2O_3 和 HF, AlF_3 转化为 α 相 Al_2O_3 ,同时大量的 Al 开始与水蒸气反应、生成 α 相 Al_2O_3 。此外,利用单宁酸(Tannic Acid, TA)自聚集和 TA 与 Fe 的自组装反应^[47],制备了具有分层核壳结构的 Al/PTFE@TA 和 Al/PTFE@TA-Fe 复合材料,如图 3 所示。通过在 Al/PTFE 复合材料中建立 TA 和 TA-Fe 界面层,Al/PTFE@TA 和 Al/PTFE@TA-Fe 在氧气中的点火温度可以分别降至 426 °C 和 385 °C。此外,与 Al-PTFE 相比,Al-PTFE@TA 和 Al-PTFE@TA-Fe 在燃烧过程中还能有效地抑制 Al 的团聚。

Mao 等^[48]采用 3D 打印技术制备了 3 种不同 PTFE 形貌(200 nm 颗粒、5 mm 颗粒和 5 mm 纤维)和含量变化的 PTFE/Al 圆柱体径向梯度结构。通过在 70%~50% 范围内改变 PTFE 含量,可将其燃速控制在 22.341~263.451 mm/s 范围内。通过改变 PTFE/Al 复合材料中 PTFE 的形貌,可以使其线性燃速在 36.854~192.712 mm/s 范围内变化。此外,通过改变径向梯度结构中的组分分布可以调控

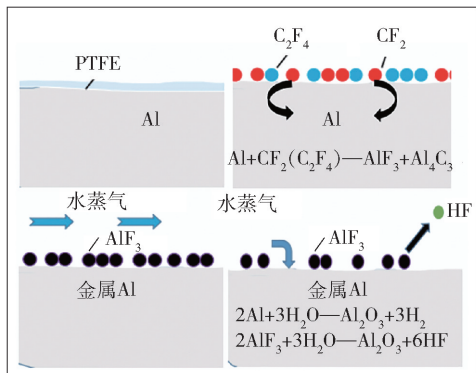


图2 Al/PTFE 与水蒸汽反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of Al/PTFE with water vapor

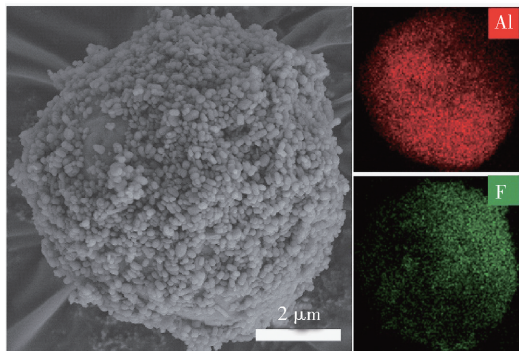


图4 粉状核壳结构 PTFE/Al

Fig. 4 PTFE/Al with powder core-shell structure

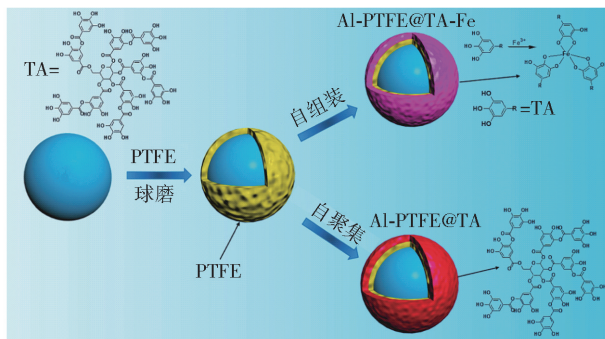


图3 Al/PTFE@TA 和 Al/PTFE@TA-Fe 核壳结构示意图

Fig. 3 Diagrams of Al/PTFE@TA and Al/PTFE@TA-Fe core-shell structures

1.2 PVDF

虽然 PTFE 是常用的含氟聚合物中氟浓度最高的物质之一,但由于 PTFE 不溶于大多数溶剂,带来了许多问题。PVDF 可以在多种有机溶剂中溶解,可以作为溶液中的分子涂层材料使用。PVDF 因其优异的抗氧化性、疏水性、化学和热稳定性以及良好的力学和成膜性能,成为应用最广泛的包覆材料之一。PVDF 包覆 Al 核壳结构以改善其反应性和稳定性,在实际中具有重要应用。Dong 等^[50]采用同步去除 Al 表面氧化层和包覆 PVDF 的反应过程,首先氧化层与氢氟酸反应,变成 AlF₃ 和水。去除氧化物的 Al 表面与溶解的 PVDF 分子和 HF 的氟自发反应,Al 原子和 F 原子之间的高电子亲和使 PVDF 分子很容易吸附在 Al 的表面。同时,在 PVDF (—CH—CF₂—) 分子中 C—可能 Al—F 键的 F—发生强烈的相互作用。由于溶剂引起 PVDF 分子的自由分散,形成的 Al—F 主要表现为 Al 表面的部分氟化。最后进行热处理,以形成致密 PVDF 层。横截面透射电镜测试结果表明,65 nm 的 PVDF 涂层与纯 Al 表面直接接触,成功地取代了表面 5 nm 的 Al₂O₃ 壳层。加速老化试验结果表明,即使在高湿度条件下 PVDF 包覆 Al 核壳结构的反应活性仍然很强。

Kim 等^[51]提出了 Al₂O₃ 钝化 Al 颗粒的氧化机理。由图 5 可见,Al₂O₃ 钝化的 Al 颗粒由于致密的表面氧化层发生弱氧化,而在温度升高时氧化物阻碍了进一步氧化。因此,相当数量的不完全 Al₂O₃ 仍保持在 1 473 K 以下。相反,Al/PVDF 核壳结构发生氧化,并释放出大量能量。这是因为 Al/PVDF 颗粒通过燃烧或蒸发形成 AlF₃, Al 表面形成了可扩散通道,为 Al 芯内部提供了大量氧气,从而发生剧烈氧化反应。Delisio 等^[52]对 Al₂O₃ 外壳与 PVDF 之间

总压力输出,PTFE 含量变化对梯度结构的调节作用优于对 PTFE 形貌的影响。Wu 等^[49]借助超声辅助混合大规模生产粉状核壳结构 PTFE/Al 高能材料(Core-shell Structured PTFE/Al, CS-PA)。在高功率超声波的作用下,将 PTFE 粉末分散到纳米到亚微米大小的颗粒中,然后包裹 Al 颗粒,形成核壳结构,如图 4 所示。采用激光粒度分布分析仪对 Al 颗粒和 CS-PA 进行表征,统计得出 PTFE 壳体的平均厚度约为 1.28 μm。与物理混合的 PTFE/Al (Physically mixed powdered PTFE/Al, PM-PA) 相比,粉末状的 CS-PA 表现出更高的燃烧热(分别在氧气和氩气气氛下)、燃烧速率(52.1 mm/s,空气气氛)和增压速率(8.5 MPa/s,空气气氛)。同步热分析仪(Simultaneous thermal analysis, TG-DSC)测试结果表明,CS-PA 在约 435 °C 处有一个预点火反应,表明 CS-PA 的反应活性更高。此外,通过冷等静压和真空烧结工艺加工粉末状 CS-PA,得到大块的 CS-PA。相比于 PM-PA,在使用分裂霍普金森压杆施加冲击载荷时,高速摄像机的观察发现 CS-PA 的反应效率更高。

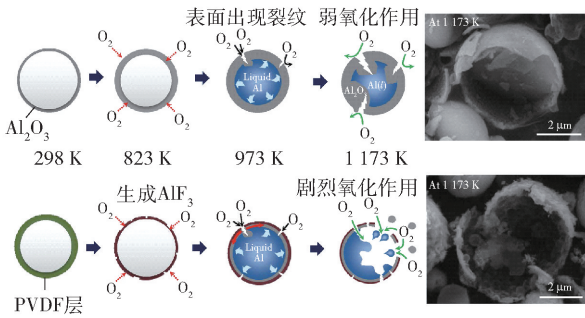


图 5 钝化 Al 颗粒的氧化机理

Fig. 5 Oxidation mechanism of passivated Al particles

的 PIR 进行了深入研究,进一步解释了 Al/PVDF 体系的反应机理。在空气、氩气和真空环境下的温度跳跃(T-jump)点火实验结果表明,由于真空中反应活性降低,nAl 被气相物质氟化。TGA-DSC 分析显示,在存在氧气的情况下,PVDF 薄膜发生放热分解,当 Al_2O_3 加入薄膜时,也清楚地显示出低温 PIR。此外,Delisio 等^[52]利用温度跳跃时间质谱分析进一步探究了 Al/PVDF 反应机理,PVDF 膜中 Al_2O_3 的含量与氟化氢释放的相对信号强度有直接的相关性。虽然 Al_2O_3 和 PVDF 之间的 PIR 在 Al/PVDF 的反应机理中起着重要的作用,但含有额外纯 Al_2O_3 颗粒的 Al/PVDF 薄膜的燃烧速度并没有显示出提高。

相比于 PTFE,PVDF 由于溶于大多数溶剂,适用于各种新型制备技术,如 3D 打印、喷墨打印、电喷涂沉积、静电纺丝和相反转法等。新技术为 Al/PVDF 作为功能性反应材料的应用提供了新思路,有助于 Al-F 高能材料实现定制的性能和结构,从而实现能量可控传输^[53]。Yang 等^[54]采用电喷雾沉积法成功制备了 PVDF 含量分别为 5%、10% 和 15% 的 nAl/PVDF 微球颗粒。与 nAl 相比,TG-DSC 分析结果显示更强烈的热释放过程。露天测试的燃烧性能表明,所有的样品均可被点燃,而 nAl/PVDF 比 nAl 表现出更强的反应活性;随着 PVDF 浓度增加,氧平衡逐渐接近零,燃烧持续时间从 3.51 s 减少到 219 ms,火焰更加剧烈。Wang 等^[55]结合 3D 打印、电子喷涂和电子纺丝 3 种不同技术制备了不同结构的 Al/PVDF 和 Al/AP/PVDF 薄膜,并评价了其燃烧性能,如图 6 所示,TG/DSC 和红外相机测试结果表明,电纺丝材料具有较低的热分解、点火温度和较早的高频释放。尽管电纺丝材料的密度最低,但其燃烧速率和火焰强度均最高。因此,该体系结构显示

出最高的能量释放率。与电喷雾和 3D 打印的 Al/PVDF 相比,电纺丝的相对能量释放率分别提高了约 6 倍和 18 倍,电纺 Al/AP/PVDF 的能量释放率比电喷和 3D 打印的样品高约 19 倍。

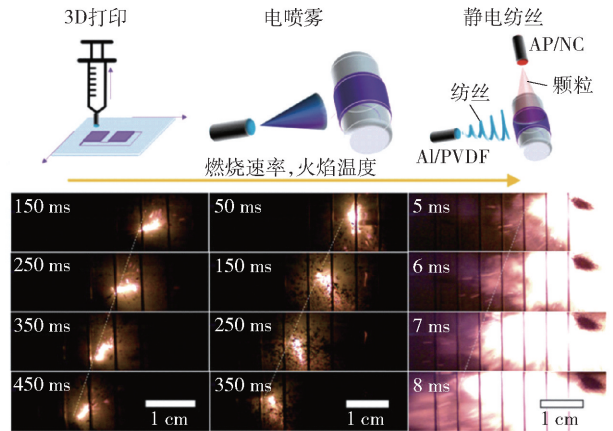


图 6 Al/PVDF 和 Al/AP/PVDF 自支撑膜的 3 种制备示意图

Fig. 6 Three preparation methods of Al/PVDF and Al/AP/PVDF free-standing membranes

Chen 等^[56]提出一种新策略:将连续的微嵌段 Al/PVDF/N,N-二甲基甲酰胺液滴引入 PVDF 相反转过程,制备海绵状微孔体 Al/PVDF 薄膜,研究其激光灵敏度和燃烧过程中的 Al-F、Al-O 反应机理。研究发现:Al-30 (30% Al)、Al-50 (50% Al) 和 Al-70 (70% Al) 的激光点火能量阈值 (H_{50}) 为 4.8 J/cm^2 、 4.3 J/cm^2 和 4.7 J/cm^2 ,具有优异的激光灵敏度,但致密 Al/PVDF 颗粒不能被 4 倍激光能量 (19.6 J/cm^2) 点燃;激光能量为 8.7 J/cm^2 时,Al-30、Al-50 和 Al-70 的点火延迟时间分别为 $1.52 \text{ ms} \pm 0.13 \text{ ms}$ 、 $0.94 \text{ ms} \pm 0.22 \text{ ms}$ 、 $1.57 \text{ ms} \pm 0.32 \text{ ms}$;激光能量为 5.7 J/cm^2 时,点火延迟时间分别为 $1.90 \text{ ms} \pm 0.33 \text{ ms}$ 、 $1.51 \text{ ms} \pm 0.28 \text{ ms}$ 、 $1.80 \text{ ms} \pm 0.30 \text{ ms}$,表明 Al-50 通过减少更多的能量释放(更多的 Al- O_2) 和 Al-PVDF 反应比,表现出更高的燃烧性能。

1.3 PFPE

PFPE 具有较高的热稳定性和氧化稳定性,是一种常温下为液体的合成聚合物,可以很好地包覆在 Al 颗粒上、形成核壳结构,从而最大限度地发挥 Al 颗粒表面与 PFPE 的相互作用^[57]。

nAl/PFPE 复合材料与环氧基体结合,可以在不影响整体热和机械性能的情况下设计一种可加工、结构可行的环氧复合材料,加工后可以固化成任

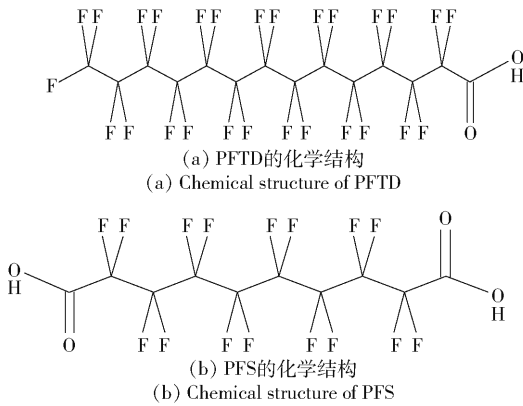


图 8 PFTD(a) 和 PFS(b) 的化学结构图

Fig. 8 Chemical structures of PFTD (a) and PFS (b)

此, μAl 颗粒涂覆 PFTD 是控制反应温度和反应时间的可行策略。

1.5 其他单一含氟高分子

Al 燃烧团聚是造成 Al 颗粒燃烧效率下降的重要原因^[64]。为了提高 Al 的燃烧效率和减少 Al 燃烧过程中的团聚,改善发动机比冲效率与改善发动机壳体烧蚀特性,Tang 等^[65]开展了更高氟含量有机氟化物(Organic Fluoride, OF)以及全氟有机酸盐类新型 Al 燃烧促进剂研制工作,采用水热法制备了在乙醇溶液中具有良好溶解性能的全氟辛酸铜($\text{Cu}(\text{PFO})_2$),并通过溶剂挥发法制备了全氟辛酸铜@微米 Al 核壳结构。TG-DSC 结果表明:Al 与涂层 $\text{Cu}(\text{PFO})_2$ 的预反应发生在 $317\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,Al@ $15\% \text{Cu}(\text{PFO})_2$ 复合颗粒中 Al 颗粒的氧化程度是纯 Al 颗粒的 2.2 倍;与原料 μAl 粉相比,由于 μAl 与 $\text{Cu}(\text{PFO})_2$ 的紧密接触和预反应,Al@ $\text{Cu}(\text{PFO})_2$ 的点火和燃烧性能显著提高。当涂层含量超过 10% 时,Al 的点火温度至少降低 $249\text{ }^\circ\text{C}$ 。燃烧实验结果表明, $\text{Cu}(\text{PFO})_2$ 含量越高,Al 的燃烧速度越快、燃烧效率越高。此外,Tang 等^[66]制备了更高氟含量 OF,该 OF 氟含量为 73%,研究了 OF 在大型固体火箭发动机(发动机直径分别为 $\phi 315\text{ mm}$ 和 $\phi 480\text{ mm}$)运行条件下对高 Al 化 HTPB 推进剂燃烧团块的影响。XRD 图谱和 SEM 观察表明:结渣主要是未反应的 Al 和 Al_2O_3 ,大部分炉渣具有层状结构;OF 能够显著减少炉渣堆积并提高直径为 $\phi 315\text{ mm}$ 和 $\phi 480\text{ mm}$ 的发动机中 Al 的燃烧效率;HTPB 推进剂中加入 2% OF 时,直径为 $\phi 315\text{ mm}$ 发动机中熔渣的质量和残 Al 量分别减少约 26.5% 和 34.9%,直径为 $\phi 480\text{ mm}$ 发动机中熔渣的质量和残

Al 量分别减少约为 42.7% 和 57.2%。此外,在直径为 $\phi 480\text{ mm}$ 发动机中,残渣尺寸从大于 30 cm 减小到小于 3 cm 。因此,OF 在固体推进剂实际应用中可以有效地防止大尺寸炉渣的产生,提高燃烧效率。

Ke 等^[67]利用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)的化学吸附和自聚合作用,建立了一种对水具有高稳定性的氟保护涂层,进而赋予 nAl 颗粒(Aluminum Nanoparticles, ANPs)长期贮存稳定性和自激活反应能力。空气老化试验结果表明:FAS-17 包覆的 ANPs(AFNPs) 1 a 后活性 Al 下降 5.5%,而 ANPs 下降 13.7%;在水中的老化实验结果表明,AFNPs 保持了 64.6% 的活性 Al,而 ANPs 彻底失活。开放性燃烧试验结果(见图 9)表明:原料 ANPs 不能被点燃,图 9(a)中只观察到少量的火花;相比之下,所有包覆样品一旦达到能量阈值,都会进行自维持燃烧过程,且燃烧火焰的面积大,从而触发发热反应(见图 9(b)、图 9(c));一些剧烈燃烧的 AFNPs 固体颗粒,从火焰边缘飞溅出来(红色边框标记)。AFNPs 在水中贮存 5 d 后(见图 9(c)),虽然活性 Al 降低,但仍然可以保持相当高能量输出的自传播燃烧;当老化 10 d 时,燃烧变得相当微弱。以上令人兴奋的结果,特别是在水中贮存后仍然保持自维持燃烧,表明 FAS-17 涂层不仅赋予了 ANPs 有效的抗氧化能力,而且提高了其点火和燃烧性能,即使贮存在水中也能进行相当高的能量输出的自传播燃烧。

氢氟酸一锅法去除 Al 粉表面的 Al_2O_3 壳层后再进行涂层包覆,也是改性 Al 性能的重要途径。Zhang 等^[68]去除 Al 粉表面的 Al_2O_3 壳层后,采用 3-全氟己基-1,2-环氧丙烷(PFHP)包覆 Al、形成均匀可控的核壳结构 Al/PFHP。与原料 Al 粉相比,涂敷 PFHP 后 Al/PFHP 的放热焓提高约 1.9 倍,点火温度降低约 $140\text{ }^\circ\text{C}$,燃烧持续时间提高约 1.5 倍。此外,PFHP 涂层可以有效提高 Al 粉的疏水性和耐腐蚀性。因此,PFHP 包覆 Al 核壳结构具有优异的热反应和点火性能。

综上所述,为了克服 Al 点火延迟时间长、反应效率低和反应产物团聚等现象,包覆 Al 核壳结构改性是解决 Al 粉上述问题的重要途径。文献[42-68]对单一含氟高分子包覆 Al 粉的制备和反应机理研究已相当成熟,对 Al 核壳材料各项性能进行了充分表征,为氟聚合物和 Al 材料的高效点火及反应技

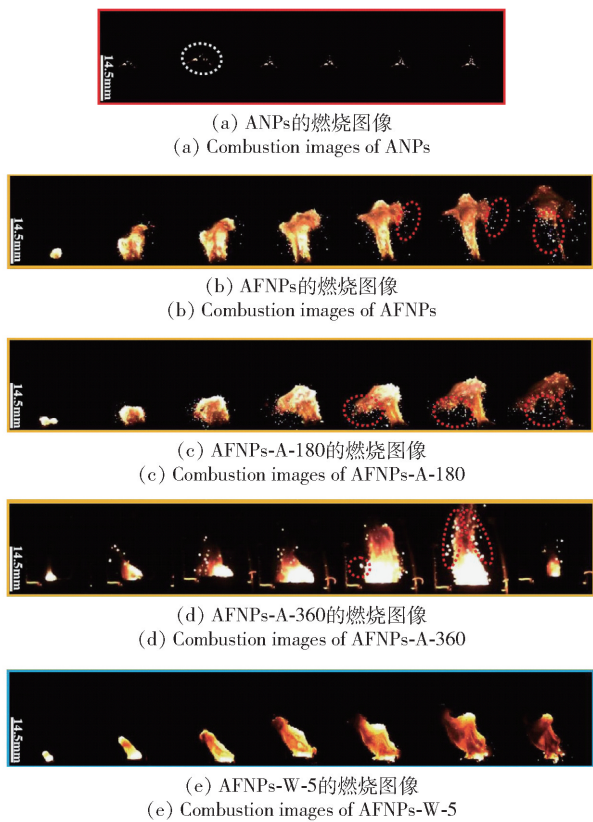


图9 开放燃烧过程中 ANPs 和 AFNPs 的燃烧图像
Fig.9 Combustion images of ANPs and AFNPs during open combustion

术提供了理论及技术支持,并充分研究了不同种类含氟高分子如 PTFE、PVDF、PFPE、PFTD 和 PFHP 含氟高分子,以及自制的 FAS-17、全氟辛酸铜 $[\text{Cu}(\text{PFO})_2]$ 和有机氟化物 (OF) 等。然而,目前相关研究主要围绕 PTFE 和 PVDF 的包覆开展,较为单一。例如,研发了新型液态含氟高分子(如 PFPE、PFTD、 $\text{Cu}(\text{PFO})_2$ 等)包覆在 Al 颗粒上形成核壳结构,从而最大限度地发挥表面相互作用,并结合环氧化物产生形状可塑、结构灵活的共混物。此外,还使用传统机械混合技术、球磨技术、新型 3D 打印技术、电喷雾技术以及相反转技术等对氟聚合物包覆 Al 工艺进行了探索。其中,机械混合技术方法具有工艺安全、简单易操作、经济适用等优点,但存在包覆涂层不均匀和质量低的缺点;相比之下,球磨技术可以明显提高混合质量、可间歇操作和连续操作,然而该技术具有工作效率低、耗能高和机器噪音大等缺点。随着科学技术的不断发展,3D 打印技术、电喷雾技术以及液滴相反转技术等新技术被引入含氟高分子包覆 Al 材料,从微尺度调控含氟高分子包覆

Al 核壳结构以实现调控能量输出,但仅限小批量制备,还需加深这些技术在包覆领域的应用研究。

2 二元含氟高分子

二元含氟高分子由于存在两个不同组成部分之间的协同作用而提高了综合性能。例如, PVDF 耐水蒸气性能不好,经水蒸气作用后拉伸强度和抗压永久变形性能明显降低。相反,偏氟丙烯和六氟丙烯共聚物 (Viton A) 具有优异的综合性能,国内俗称 2 号胶 (氟橡胶 F_{26}),在航天、航空、汽车等领域得到了广泛应用。

Cohen 等^[69]研究了不同材料的涂层 nAl 颗粒,提高了 nAl 粉固体推进剂的性能,研究了未涂层的 nAl (ALEX)、V-ALEX 和 L-ALEX 粉末,分别取代 33% μAl 对燃烧团聚现象的影响。V-ALEX 为 Viton A 涂层的 nAl, L-ALEX 为一种硬脂酸涂层的 nAl。燃烧实验结果表明:与仅含 μAl 的推进剂相比,含有 ALEX μAl 粉末的推进剂团聚体积(燃烧产物中团聚颗粒的体积)减少了 36%,而含有 L-ALEX 和 V-ALEX 涂层 μAl 粉末的推进剂团聚体积减少了 60%,并且 V-ALEX 的性能略优于 L-ALEX。闫涛等^[32]通过电爆法用不同含量的 F_{26} (5%、10% 和 15%) 包覆 nAl,结果表明:改性 nAl 粉形貌规整、粒径分布均匀,比表面积略高于钝化 nAl 粉;氟橡胶包覆层通过化学键吸附在 Al 表面,增强了 nAl 粉的热稳定性,阻止了 nAl 粉的进一步氧化,使其活性 Al 含量高于钝化 nAl 粉,最高达到 85.85%;受氟橡胶包覆层影响,改性 nAl 粉的燃烧热高于钝化 nAl 粉。

F_{2311} 是偏氟乙烯与三氟氯乙烯 1:1 的共聚物,在化学稳定性、热稳定性、绝缘性等方面都十分优异,常用作炸药的黏结剂组分。Jiao 等^[70]以 F_{2311} 作为黏结剂,采用 3D 打印技术制备了 $\text{F}_{2311}/\text{Al}/\text{CuO}$ (FMICs) 纳米复合材料。TG-DSC 测试结果表明:随着 F_{2311} 含量的增加,PIR 释放出更多的热量,Al 热反应不断推进,系统的总能量也不断增加;当 F_{2311} 的质量分数从 5% 增加到 20% 时,PIR 的放热量增加了 890.00%,系统的总放热量增加了 91.33%,导热反应的峰值温度降低了 7.52 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,燃烧实验发现随着 F_{2311} 含量的增加,最大压力增加,适量的 F_{2311} 可以提高 FMICs 的反应活性;随着 F_{2311} 含量的增加,平均燃烧速度更快,而达到最强燃烧的时间更长。

此外, Wang 等^[71]在前人研究的基础上, 对已报道的氟聚合物改性 Al 粉进行了比较, 详细总结了不同含氟高分子的分子式、抗拉强度、热分解温

度、含氟量、溶解度和 Al 混合制备等方法, 如表 1 所示, 并选择了合适的二元含氟高分子 F_{2311} 对 Al 进行包覆。

表 1 各类含氟聚合物的理化性质及制备方法

Table 1 Physicochemical properties of various fluorine-containing polymers and preparation methods

含氟高 分子	分子式	抗拉强度/ MPa	热分解温 度/°C	含氟量/ %	溶解情况	与 Al 混合制备 方法	参考文献
PTFE	$(CF_2-CF_2)_n$	238	508 ~ 538	76.0	几乎不溶于所有有机溶剂	化学气相沉积、机械球磨、3D 打印等	文献[46, 48]
PVDF	$(CH_2-CF_2)_n$	20 ~ 100	350	59.4	溶 N-甲基吡咯烷酮, 二甲基乙酰胺, N,N-二甲基甲酰胺	喷墨打印, 电喷涂沉积、静电纺丝和相反转法等	文献[50 - 53, 56]
F_{2311}	$(CF_2-CFCl)_m-(CF_2-CH_2)_n$ ($m:n=1:1$)	410	200 ~ 400	72.3	溶于低分子酮类和酯类	3D 打印	文献[72]
F_{2602}	$(CF_2-CH_2)_m-(CFCF_2-CF_2)_n$ ($m:n=1:2$)	210 ~ 230	≥ 400	73.1	溶于低分子酮类和酯类	电爆法	文献[32]
PFPE	$(CF_2-O-CF_2)_n$		270 ~ 300	79.3	常温为液体	机械混合、溶剂蒸发法	文献[58, 60]
PFTD	$C_{14}HF_{27}O_2$			76.3	溶于乙醚	悬浮溶剂蒸发法、机械混合	文献[62 - 63]
PFHD	$C_{16}HF_{31}O_2$			76.3	溶于乙醚	机械混合	文献[73]

Zheng 等^[72]将氟橡胶 F_{2311} 加入 Al/PTFE 组分中制成高能油墨, 通过 3D 打印构建三维结构, 测试了不同直径复合棒的燃烧特性。研究发现: 复合棒在燃烧过程中表现出良好的稳定性和较高的燃烧性能; 复合棒在不同直径和比例下可以均匀的速率燃烧, 直径的增加不会改变线性燃烧速率; 黏结剂会抑制燃烧速度和热量释放; 随着 F_{2311} 含量的增加, 燃烧速度和热释放明显降低。Ao 等^[74]制备了一种新的功能化含氟有机物 (Fluorine-containing Organic Substances, FCOS) 包覆 Al, 其由四氟乙烯、丙烯酸酯和含氟丙烯酸酯乙酯 3 种单体共聚制备, 重点研究了 Al/FCOS 复合粒子的氧化和点火特性以及含氟推进剂的燃烧特性。研究表明: 在 Al 颗粒中加入 FCOS 会改变氧化壳的性质, 导致点火延迟时间缩短; 由于发生 PIR, FCOS 与 Al 颗粒表面的 Al_2O_3 之间产生 AlF_3 , 从而减少点火延迟; 在推进剂中引入 Al/FCOS 颗粒可以提高其点火和燃烧效率; 在 5 MPa 的压力下, FCOS 对燃烧速率的影响很小; 当压力大于 5 MPa 时, 添加 Al/FCOS 可以增加或降低推进剂燃烧速率, 这取决于使用多少 Al/FCOS 替代原料 Al; FCOS 包覆 Al 能够更快地点火, 产生更多的气体产物, 将较大的颗粒破碎成较小的颗粒, 从而减少推进剂燃烧过程中的团聚。

3 多元含氟高分子

多元含氟高分子包覆可以结合其各组分的优点, 提高复合材料的综合性能。例如, 单一含氟高分子 PTFE 氟含量最高, 但不溶于任何已知的溶剂, 增加了加工难度; PVDF 溶于大多数溶剂, 但机械性能较差, 限制了其实际应用。受此启发, 相关研究致力于设计和调控复合含氟涂层材料, 如四氟乙烯 (Tetrafluoro-ethylene, TFE)、六氟丙烯 (Hexafluoropropylene, HFP) 和偏氟乙烯 (Vinylidene Fluoride, VDF) 组成的三元共聚物 (Dyneom™ THV 221AZ, THV) 具有高氟含量、低熔点、可塑性和优异力学性能。Uhlenhake 等^[75]使用含氟聚合物 Dyneom™ THV 221AZ 包覆 Al, 制备了一种新型的 nAl/THV 添加剂复合颗粒, 并将其引入固体 AP/HTPB 复合推进剂中。链式燃烧器燃烧实验结果表明: 在推进剂添加剂中, 用 nAl/THV 替代部分 μ Al, 可使推进剂的燃烧速率提高 2.1 倍, 燃烧速率指数略有增加 (0.49 ~ 0.52); 当推进剂添加剂完全为 nAl/THV 时, 燃烧速率提高到 μ Al 配方的 4.7 倍。此外, 文献[75]发现在推进剂中加入 nAl/THV 可以改善 Al 团聚, 减小反应产物的最终粒径, 有助于减少两相流损失, 在较小的发动机中更完整地燃烧, 并相应提高燃烧效率。

Wang 等^[76]将 PVDF (59% F)、Viton (66% F) 和 THV (73% F) 3 种可溶性聚合物与 AlNPs 结合,采用溶剂基直写法制备独立薄膜,并比较了 3 种复合薄膜的力学性能、点火性能和燃烧性能。结果表明,拉伸应力的对比结果为 Al/PVDF > Al/THV > Al/Viton,其中 Al/Viton 的弹性远高于 Al/PVDF 和 Al/THV。Al/PVDF 的燃烧率最高;火焰温度的对比结果为 Al/THV (~2 500 K) > Al/Viton (~2 000 K) > Al/PVDF (~1 500 K),与氟含量大小一致;由于氟含量较高、氢含量较低,THV 比 HF 释放更多的 CF_x 气体,从而 Al/THV 产生更高的温度。

通过上述研究文献可知,除传统单一含氟高分子和二含氟元高分子(F₂₆和 Viton)用于包覆 Al 外,国内外已开展了新型多元含氟高分子 THV 包覆 Al 的研究,并对材料的力学性能、点火和燃烧效率等进行研究,积累了丰富的经验和数据,解决了单一含氟高分子包覆 Al 材料的加工性能和力学性能较差的问题,实现了推进剂燃烧速率提高、点火延迟时间缩短以及降低燃烧过程中的团聚等,为复合固体推进剂设计与制备提供了理论及实验基础。由文献[76]可知,不同氟聚合物(多元含氟高分子 THV、Viton 和 PVDF)与 Al 颗粒的相互作用对复合材料的性能有着巨大影响,是进一步深入研究的关键,因此后续的研究过程中还需要加深新型多元含氟高分子包覆 Al 的研究。

4 结论

本文综述了不同种类含氟高分子对 Al 包覆改性的总体策略和最新进展,包括单一含氟高分子(如 PTFE、PVDF、PFPE、PFTD、自制高含氟量聚合物等)、二元含氟高分子(如 Viton、F₂₃₁₁等)以及多元含氟高分子;综述了不同制备技术用于含氟高分子包覆 Al 核壳材料,例如机械混合、球磨、溶剂蒸发、3D 打印、电喷雾以及微液滴相反转技术等,通过调控微观形貌和宏观结构以实现调控能量输出;综述了含氟高分子包覆 Al 核壳材料性能,包括抗氧化能力、热稳定性、点火性能、燃烧性能以及反应机理等。以上研究结果表明:采用含氟高分子对 Al 颗粒表面进行修饰,使 Al 核壳材料反应延迟缩短,能量释放率提高,将其引入推进剂可以有效地提高推进剂燃烧效率。

虽然含氟高分子包覆 Al 核壳材料极大地提高

了铝基燃料的性能,但进一步的研究仍存在巨大挑战。存在的问题及今后的研究重点为:

1)多数研究工作集中在单一含氟高分子对 Al 的包覆及性能研究,但采用新型多元含氟高分子包覆 Al 的能量性能的研究很少。

2)大量引入含氟聚合物往往会降低推进剂中其他氧化剂的成分含量,研发新型含氟聚合物,有望解决以氟聚合物代替氧化剂造成的推进剂能量下降的问题。

3)复合固体推进剂常存在严重的 Al 燃烧团聚,目前缺乏对 Al 粉与涂层反应历程中产物的实时捕捉,需要提高对 Al 粉与包覆层在高升温速率下作用机理的认识。

4)包覆效率和批量制备能力低阻碍了其实际应用,需要进一步改善和提高。因此,有必要研究氟聚合物包覆 Al 在实际配方中对固体复合推进剂的影响效果,只有开发工业化生产氟聚合物包覆 Al 的制造技术,实现包覆工艺参数可控和批量化生产,才能进一步发挥氟聚合物包覆 Al 材料的应用潜能。

参考文献 (References)

- [1] 高峰,张泽.含装药缺陷的固体火箭发动机性能评估综述[J].兵工学报,2021,42(8):1789-1802.
GAO F, ZHANG Z. Review on performance evaluation of solid rocket motors with charge defects[J]. Acta Armamentarii, 2021, 42(8):1789-1802. (in Chinese)
- [2] MAHDAVI M, FARROKHPOUR H, TAHRIRI M. Investigation of simultaneous formation of nano-sized CuO and ZnO on the thermal decomposition of ammonium perchlorate for composite solid propellants[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2018, 132(2):879-893.
- [3] ARISAWA H, BRILL T B. Flash pyrolysis of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) II: implications of the kinetics to combustion of organic polymers [J]. Combustion and Flame, 1996, 106(1/2):144-154.
- [4] JAIN S, GUPTA G, KSHIRSAGAR D R, et al. Burning rate and other characteristics of strontium titanate (SrTiO₃) supplemented AP/HTPB/Al composite propellants-ScienceDirect [J]. Defence Technology, 2019, 15(3):313-318.
- [5] PANG W Q, LI Y, DELUCA L T, et al. Effect of metal nanopowders on the performance of solid rocket propellants: a review[J]. Nanomaterials, 2021, 11(10):2749-2774.
- [6] AO W, FAN Z M, LIU L, et al. Agglomeration and combustion characteristics of solid composite propellants containing aluminum-based alloys[J]. Combustion and Flame, 2020, 220(10):288-

- 297.
- [7] VELLAISAMY U, BISWAS S. Effect of metal additives on neutralization and characteristics of AP/HTPB solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221(11):326–337.
- [8] TU C Y, CHEN X, LI Y K, et al. Experimental study of Al agglomeration on solid propellant burning surface and condensed combustion products [J]. *Defence Technology*, 2023, 26: 111–122.
- [9] YUAN J F, LIU J Z, ZHOU Y N, et al. Aluminum agglomeration of AP/HTPB composite propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2019, 156(3): 14–22.
- [10] WANG D Q, CAO X F, LIU J, et al. TF-Al/TiC highly reactive composite particle for application potential in solid propellants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425(12):130674.
- [11] EMELYANOV V N, TETERINA I V, VOLKOV K N. Dynamics and combustion of single aluminium agglomerate in solid propellant environment-ScienceDirect [J]. *Acta Astronautica*, 2020, 176(11):682–694.
- [12] HAN L, LI J W, WANG Y B, et al. Study on combustion oscillation characteristics of micron aluminum particles [J]. *Powder Technology*, 2021, 394(12):782–790.
- [13] ISERT S, LANE C D, GUNDUZ I E, et al. Tailoring burning rates using reactive wires in composite solid rocket propellants [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(2): 2283–2290.
- [14] JIANG Z, LI S F, LI K, et al. Laser ignition and combustion properties of composite propellant containing nanometal powders [J]. *AIAA Journal*, 2006, 44(7): 1463–1467.
- [15] ARMSTRONG R W, BASCHUNG B, BOOTH D W, et al. Enhanced propellant combustion with nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(2):253–255.
- [16] ISERT S, GROVEN L J, LUCHT R P, et al. The effect of encapsulated nanosized catalysts on the combustion of composite solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(5): 1821–1828.
- [17] CHENG Z P, CHU X Z, YIN J Z, et al. Formation of composite fuels by coating aluminum powder with a cobalt nanocatalyst; enhanced heat release and catalytic performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385:123859.
- [18] KIM D W, KIM K T, LEE D U, et al. Synergetic enhancement in the reactivity and stability of surface-oxide-free fine Al particles covered with a polytetrafluoroethylene nanolayer [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1):14560.
- [19] YE M Q, ZHANG S T, LIU S S, et al. Preparation and characterization of pyrotechnics binder-coated nano-aluminum composite particles [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 35(3):300–313.
- [20] XIAO L Q, PANG W Q, QIN Z, et al. Cluster analysis of Al agglomeration in solid propellant combustion [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 203:386–396.
- [21] XIAO L Q, FAN X Z, LI J Z, et al. Effect of Al content and particle size on the combustion of HMX-CMDB propellant [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 214: 80–89.
- [22] TEJASVI K, VENKATESHWARA RAO V, PYDISETTY Y, et al. Studies on aluminum agglomeration and combustion in catalyzed composite propellants [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2021, 57(2):203–214.
- [23] WANG W M, LI H, YANG Y J, et al. Enhanced thermal decomposition, laser ignition and combustion properties of NC/Al/RDX composite fibers fabricated by electrospinning [J]. *Cellulose*, 2021, 28(10):6089–6105.
- [24] MUTLU M, KANG J H, RAZA S, et al. Thermoplasmonic ignition of metal nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(3): 1699–1706.
- [25] WANG F Y, WU Z G, SHANGGUAN X H, et al. Preparation of mono-dispersed, high energy release, core/shell structure Al nanopowders and their application in HTPB propellant as combustion enhancers [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7:5228.
- [26] XIAO L, ZHAO L J, KE X, et al. Energetic metastable Al/CuO/PVDF/RDX microspheres with enhanced combustion performance-ScienceDirect [J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 231:116302.
- [27] BALBUDHE K, ROY A, CHAKRAVARTHY S R. Computer modelling of nano-aluminium agglomeration during the combustion of composite solid propellants [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(2):2471–2478.
- [28] LIU J P, ZHANG H R, YAN Q L. Anti-sintering behavior and combustion process of aluminum nano particles coated with PTFE; a molecular dynamics study [J]. *Defence Technology*, 2023, 24: 46–57.
- [29] LIU Y Z, CHEN J, LIU J G, et al. Core-shell structure mediated microstructure and mechanical properties of high entropy alloy CoCrFeNi/Al composites [J]. *Vacuum*, 2021, 192: 110454.
- [30] BOCANEGRA P E, CHAUVEAU C, GÖKALP I. Experimental studies on the burning of coated and uncoated micro and nano-sized aluminium particles [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11(1):33–38.
- [31] 王慧心, 任慧, 闫涛, 等. 聚乙烯醇原位包覆铝粉结构表征及活性铝含量测定 [J]. *兵工学报*, 2019, 40(7):1373–1380.
- WANG H X, REN H, YAN T, et al. Micro-structure and active aluminum content of aluminum powder in situ coated by polyvinyl Alcohol [J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(7): 1373–1380. (in Chinese)
- [32] 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 T, REN H, MA A E, et al. Effect of fluorine rubber coating on properties of nano-aluminum powder [J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(8): 1611–1617. (in Chinese)
- [33] GAO F, XU C, ZHANG H P, et al. Core-shell structured al-

- matrix composite with enhanced mechanical properties [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 657:64 – 70.
- [34] HUANG S D, PAN M, DENG S L, et al. Modified micro-emulsion synthesis of highly dispersed Al/PVDF composites with enhanced combustion properties [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(5) : 1801330.
- [35] KHELIFA F, ERSHOV S, DRUART M E, et al. A multilayer coating with optimized properties for corrosion protection of Al [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(31) : 15977 – 15985.
- [36] NIE H, PISHARATH S, HNG H H. Combustion of fluoropolymer coated Al and Al-Mg alloy powders [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 220:394 – 406.
- [37] WANG J, ZHANG L, MAO Y F, et al. An effective way to enhance energy output and combustion characteristics of Al/PTFE [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 214:419 – 425.
- [38] ZHANG M Y, BIESOLD G M, CHOI W, et al. Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging [J]. *Materials Today*, 2022, 53:134 – 161.
- [39] GOMANN I, HALBACH M, SCHOLZ-BTTCHER B M. Car and truck tire wear particles in complex environmental samples—a quantitative comparison with “traditional” microplastic polymer mass loads—ScienceDirect [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145667.
- [40] GLEISSNER C, LANDSIEDEL J, BECHTOLD T, et al. Surface activation of high performance polymer fibers: a review [J]. *Polymer Reviews*, 2022, 62(4) :757 – 788.
- [41] HSISSOU R, SEGHIRI R, BENZEKRI Z, et al. Polymer composite materials: a comprehensive review [J]. *Composite Structures*, 2021, 262: 113640.
- [42] WANG J, QIAO Z Q, YANG Y T, 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.
- [43] WANG J, ZENG C C, ZHAN C H, et al. Tuning the reactivity and combustion characteristics of PTFE/Al through carbon nanotubes and grapheme [J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 676: 276 – 281.
- [44] ZHAO B B, SUN S X, LUO Y J, et al. Fabrication of polytetrafluoroethylene coated micron aluminium with enhanced oxidation [J]. *Materials*, 2020, 13(15) : 3384.
- [45] 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.
- [46] XIAO F, YANG R J, LI J M. Preparation and characterization of mechanically activated aluminum/polytetrafluoroethylene composites and their reaction properties in high temperature water steam [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 761:24 – 30.
- [47] XIAO F, LIANG T X. Preparation of hierarchical core-shell Al-PTFE@TA and Al-PTFE@TA-Fe architecture for improving the combustion and ignition properties of aluminum [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 412: 127073.
- [48] MAO Y F, HE Q Q, WANG J, et al. Tuning energy output of PTFE/Al composite materials through gradient structure [J]. *Defence Technology*, 2022. DOI: 10.1016/j.dt.2022.05.015.
- [49] WU Z Y, LIU J X, ZHANG S, et al. Enhanced thermal- and impact-initiated reactions of PTFE/Al energetic materials through ultrasonic-assisted core-shell construction [J]. *Defence Technology*, 2021, 18(8) :1362 – 1368.
- [50] DONG W K, KIM K T, LEE D U, et al. Influence of poly (vinylidene fluoride) coating layer on exothermic reactivity and stability of fine aluminum particles [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551:149431.
- [51] KIM D W, KIM K T, MIN T S, et al. Improved energetic-behaviors of spontaneously surface-mediated Al particles [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1) :4659.
- [52] DELISIO J B, HU X L, WU T, et al. Probing the reaction mechanism of aluminum/fluoropolymer composites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(24) :5534 – 5542.
- [53] MAO Y F, HE Q Q, WANG J, et al. Rational design of gradient structured fluorocarbon/Al composites towards tunable combustion performance [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 230: 111436.
- [54] YANG H T, HUANG C, CHEN H H. Tuning reactivity of nanoaluminum with fluoropolymer via electrospray deposition [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 127(3) : 2293 – 2299.
- [55] WANG H Y, KLINE D J, REHWOLDT M, et al. Architecture can significantly alter the energy release rate from nanocomposite Energetics [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(5) : 982 – 989.
- [56] CHEN S H, YU H S, ZHANG W, et al. Sponge-like Al/PVDF films with laser sensitivity and high combustion performance prepared by rapid phase inversion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396:124962.
- [57] VITALE A, QUAGLIO M, MARASSO S L, et al. Direct photolithography of perfluoropolyethers for solvent-resistant microfluidics [J]. *Langmuir*, 2013, 29(50) :15711 – 15718.
- [58] MILLER H A, KUSEL B S, DANIELSON S T, et al. Metastable nanostructured metallized fluoropolymer composites for energetics [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1(24) : 7050 – 7058.
- [59] 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.
- [60] WU C C, NIE J X, LI S W, et al. Tuning the reactivity of perfluoropolyether-functionalized aluminum nanoparticles by the reaction interface fuel-oxidizer ratio [J]. *Nanomaterials*, 2022,

- 12(3);530–542.
- [61] 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.
- [62] KAPPAGANTULA K S, FARLEY C, PANTOYA M L, et al. Tuning energetic material reactivity using surface functionalization of aluminum fuels[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(46):24469–24475.
- [63] CAMPBELL L L, HILL K J, SMITH D K, et al. Thermal analysis of microscale aluminum particles coated with perfluorotetradecanoic (PFTD) acid [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 145(10):289–296.
- [64] LIU T K. Experimental and model study of agglomeration of burning aluminized Propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2015, 21(5): 797–806.
- [65] TANG W Q, YANG R J, LI J M, et al. Core-shell particle of aluminum-copper perfluorooctanoate configurations and its ignition and combustion properties [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 245:112270.
- [66] TANG W, YANG R J, ZENG T, et al. Positive effects of organic fluoride on reduction of slag accumulation in static testing of solid rocket motors of different diameters [J]. *Acta Astronautica*, 2022, 194:277–285.
- [67] KE X, GUO S F F, GUO B W, 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): 1901025–1901036.
- [68] ZHANG L C, WANG S, SU X, et al. Preparation and characterization of core-shell Al@PFHP with improving the combustion and ignition properties of aluminum powder [J]. *Particuology*, 2022, 77:62–70.
- [69] COHEN O, MICHAELS D, YAVOR Y. Agglomeration in composite propellants containing different nano-aluminum powders [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(9):e202100320.
- [70] JIAO Y K, LI S G, LI G P, et al. Effect of fluoropolymer content on thermal and combustion performance of direct writing high-solid nanothermite composite[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(9): 5612–5618.
- [71] WANG H X, REN H, YAN T Y, et al. A latent highly activity energetic fuel: thermal stability and interfacial reaction kinetics of selected fluoropolymer encapsulated sub-micron sized Al particles [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 738–751.
- [72] ZHENG D W, HUANG T W, XU B, et al. 3D Printing of n-Al/polytetrafluoroethylene-based energy composites with excellent combustion stability[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(5): 2001252–2001259.
- [73] PANG W Q, LI Y, DELUCA L T, et al. Effect of metal nanopowders on the performance of solid rocket propellants: a review[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10):2749–2760.
- [74] AO W, LIU P J, LIU H, et al. Tuning the agglomeration and combustion characteristics of aluminized propellants via a new functionalized fluoropolymer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382:122987–122997.
- [75] UHLENHAKE K E, YEHA O R, NOEL A, et al. On the use of fluorine-containing nano-aluminum composite particles to tailor composite solid rocket propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(7):e202100370.
- [76] WANG H Y, 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.