

文章编号: 1673-3193(2024)02-0222-07

# 聚四氟乙烯基活性材料化学反应分子动力学模拟

安德隆, 肖建光, 马俊杨, 徐瑞泽

(中北大学 机电工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为了研究铝/聚四氟乙烯(Al/PTFE)活性材料独特释能特性背后的微观机制, 采用反应分子动力学方法模拟了PTFE基体热解及Al/PTFE化学反应的过程。模拟结果表明: PTFE基体碳链发生随机断裂后产生自由基片段,  $(-CF_2-CF_2-)$ 从自由基链端脱落产生 $C_2F_4$ ; 在Al/PTFE体系内, Al与PTFE发生脱氟反应并于铝表面生成 $AlF_x$ ,  $AlF_x$ 最终解离为 $AlF_3$ ,  $AlF_4$ 等铝氟小分子, 与此同时, PTFE失去F后发生化学诱导分解, 在低于PTFE热解温度时即发生分解。此外, 通过Arrhenius公式计算得出PTFE基体热解的活化能为146 kJ/mol, Al与PTFE反应的活化能为16.4 kJ/mol。

**关键词:** 分子动力学; 铝/聚四氟乙烯; 反应力场; 活性材料; 热解

**中图分类号:** TQ560.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.02.012

**引用格式:** 安德隆, 肖建光, 马俊杨, 等. 聚四氟乙烯基活性材料化学反应分子动力学模拟[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(2):222-228.

AN Delong, XIAO Jianguang, MA Junyang, et al. Molecular dynamics simulation of chemical reactions of polytetrafluorovinyl active materials[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(2):222-228.

## Molecular Dynamics Simulation of Chemical Reactions of Polytetrafluorovinyl Active Materials

AN Delong, XIAO Jianguang, MA Junyang, XU Ruize

(School of Mechanical and Electrical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In order to study the microscopic mechanism behind the unique energy release characteristics of shock-induced ignition of Al/PTFE active materials, the reaction molecular dynamics method was used to simulate the pyrolysis of PTFE matrix and the chemical reaction process of Al/PTFE. The simulation results show that free radical fragments are generated after random fracture of PTFE matrix carbon chains, and  $(-CF_2-CF_2-)$  is detached from the free radical chain end to produce  $C_2F_4$ . In the Al/PTFE system,  $AlF_x$  is formed by defluorination reaction between Al and PTFE on the surface of aluminum, and  $AlF_x$  is eventually dissociated into aluminium-fluorine small molecules such as  $AlF_3$  and  $AlF_4$ , while chemically induced decomposition occurs after PTFE loses F, and decomposition occurs when PTFE is lower than the pyrolysis temperature. In addition, the pyrolysis activation energy of PTFE matrix is calculated by Arrhenius formula to be 146 kJ/mol, and the activation energy of Al/PTFE reaction is 16.4 kJ/mol.

**Key words:** molecular dynamics; Al/PTFE; reaction force field; active materials; pyrolysis

收稿日期: 2023-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11702256); 航天进入减速与着陆技术实验室开放基金资助项目(DEL19092207)

作者简介: 安德隆(1999—), 男, 硕士生, 主要从事分子动力学研究。

通信作者: 肖建光(1984—), 男, 副教授, 博士, 主要从事于弹药毁伤方面研究。E-mail: xiaojg@nuc.edu.cn.

氟聚合物基活性材料 Al/PTFE 具有常态保持钝感, 冲击引发反应的特性, 在预制破片、聚能射流等毁伤元以及反应装甲、空间站 whipple 板等防护系统中受到广泛关注<sup>[1-4]</sup>, 为研究该材料独特释能特性背后的机制, 需从微观反应机理展开研究, 由于目前实验手段难以从原子级别、飞秒尺度研究反应机理, 故微观反应机理研究相对较少, 且主要依赖于计算机模拟。

Losada 等<sup>[5]</sup>利用量子力学计算了 CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 及 CF 等小分子与 Al 的反应路径并指出 CF<sub>3</sub>+Al→CF<sub>2</sub>+AlF 在无氧条件下是最快的反应通道, 该计算仅考虑了小分子与铝原子间的反应, 目前仍缺乏 Al/PTFE 间的反应机理。在计算 Al/PTFE 原子数较多的体系时, 量子力学计算效率低下, 需采用分子动力学中的反应力场(Reactive Force Field, ReaxFF)进行计算, ReaxFF 是基于量子力学与实验的经验力场, 已经被用来研究高分子聚合物(聚乙烯、聚丙烯)<sup>[6]</sup>, 炸药(RDX, NG, CL-20)<sup>[7-9]</sup>等众多物质的反应行为与反应产物, 本文即采用 ReaxFF 反应力场研究 Al/PTFE 的微观反应过程。

ReaxFF 力场依靠键序来模拟键的生成与断裂<sup>[10-12]</sup>, 将系统能量分解为

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdWals}} + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{specific}}$$

式中:  $E_{\text{bond}}$ ,  $E_{\text{val}}$ ,  $E_{\text{tors}}$  分别为键能、价角能和扭转角能;  $E_{\text{over}}$  为过配位造成的修正能量;  $E_{\text{vdWals}}$  为范德华力提供的能量;  $E_{\text{coulomb}}$  为库伦能量;  $E_{\text{specific}}$  为系统中的特殊能量如氢键、孤电子对等。

ReaxFF 在应用时需要特定环境与特定元素进行参数拟合, Gao 等<sup>[13]</sup>针对 C/F/Al 力场进行参数拟合, 具有一定可靠性。本文采用该 C/F/Al 反应力场研究 PTFE 基体热解过程及 Al/PTFE 反应过程, 为氟聚合物基活性材料的发展及应用提供参考。

## 1 模拟方法与模拟细节

为研究 PTFE 基体热解过程及 Al/PTFE 反应过程, 建立凝聚相 PTFE 模型及 Al/PTFE 模型。PTFE 模型结构如图 1(a) 所示, 为提高计算效率, PTFE 基体模型采用的是 42 条聚合度为 10 的 C<sub>20</sub>F<sub>42</sub><sup>[14]</sup>, 其中, 红色为 C 原子, 蓝色为 F 原子, 共 2 604 个原子, 在 2.85 nm×2.59 nm×7.5 nm 的计算域内进行动力学计算。

Al/PTFE 活性材料是 Al 颗粒均匀分布于

PTFE 基体内的混合材料, 为研究 Al/PTFE 反应过程, 建立图 1(b) 所示的初始模型, 黄色为 Al 原子, 红色为 C 原子, 蓝色为 F 原子, 添加石墨烯以阻止底部 Al 与 PTFE 反应, 模型共 3 356 个原子, 在 2.85 nm×2.59 nm×9.5 nm 的计算域内进行动力学计算, 使用 lammmps 软件对 PTFE 及 Al/PTFE 模型进行弛豫以获得合理的初始结构<sup>[15]</sup>。PTFE 基体模拟体系初始温度设定为 1 200~3 000 K (1 200, 1 500, 1 750, 1 900, 3 000 K), Al/PTFE 模拟体系温度设定为 1 200~1 900 K (1 200, 1 500, 1 750, 1 900 K), 在模拟过程中通过 berendsen 恒温器控制系统温度, 动力学采用 NVT 系综进行模拟, 模拟的动力学步长为 0.1 fs, 总模拟时间为 40 ps。

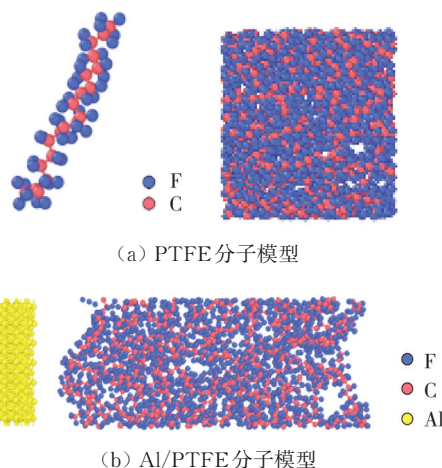


图 1 初始时刻结构图

Fig. 1 Initial configurations of molecules

## 2 结果与讨论

### 2.1 PTFE 基体热解过程

图 2 给出了 PTFE 在不同温度下体系势能随时间演化的曲线, 在模拟温度为 1 200 K 的体系中, PTFE 未发生分解, 势能保持平缓; 当模拟温度为 1 900 K 时, 体系势能在模拟初期会迅速下降, 反应初期 PTFE 中 C—C 键断裂造成体系势能迅速变化。温度升高, C—C 键裂解速度加快, 初期体系势能下降变得更加剧烈, 因此, 3 000 K 时反应初期势能突降明显而在 1 500 K 几乎没有初期势能突降。随着时间的推移, PTFE 主碳链裂解完成, 体系中的反应过程由初期 C—C 键断裂转变为裂解产物之间的互相反应, 体系势能受影响缓慢变化。

在图 3 的物种演化图中, 模拟温度为 1 200 K 时

$C_{20}F_{42}$ 未发生分解,物种演化曲线保持恒定,在模拟温度为1500 K时PTFE裂解缓慢,整个模拟过程中物种数保持动态平衡,在1900 K温度下物种数会在攀升后紧接着迅速下降。在热解过程初期,主要反应为PTFE中C—C键的随机断裂,这一反应会产生大小不一的片段,导致物种数增加,温度越高C—C键断裂越剧烈,物种个数也越多,这些片段又极不稳定,最终产生 $C_2F_4$ 及自由基( $CF_2$ ,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ 等),当PTFE碳链裂解完成之后,各种自由基之间互相反应,物种数动态平衡。

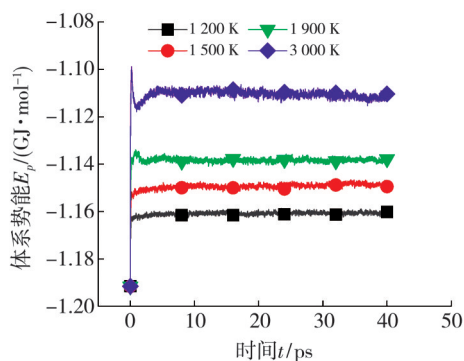


图2 PTFE势能随时间变化的曲线

Fig. 2 Change of PTFE potential energy with time

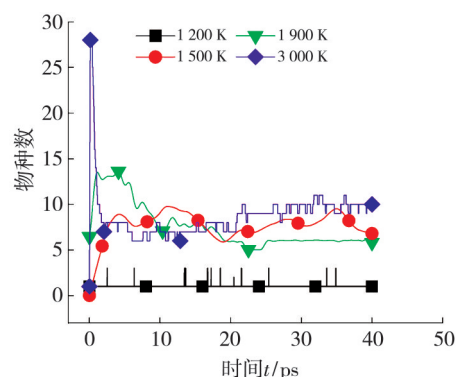


图3 物种数随时间变化的曲线

Fig. 3 Change of species number with time

### 2.1.1 物质生成规律

$C_2F_4$ 作为PTFE热解的主要产物,也被认为是活性材料中反应的关键,其生成规律备受关注。在不同温度动力学模拟中,热解主要产物均为 $C_2F_4$ ,尽管不同模拟温度下的 $C_2F_4$ 生成速率不同,但最终 $C_2F_4$ 的个数趋于一致,见图4。热解完成时 $C_2F_4$ 数量占生成物数量比重的80%,模型采用的PTFE聚合度为10,10个聚合体包含2个( $-CF_2-CF_3$ ),8个( $-CF_2-CF_2-$ ),其中( $-CF_2-CF_2-$ )占比为80%,故最终 $C_2F_4$ 个数占产物总个数的比例约为80%。实际PTFE分子结构为聚合度为数万的聚合物, ( $-CF_2-CF_2-$ )占比约为100%,因此,在一定的温

度下PTFE基体热解产物均为 $C_2F_4$ 。

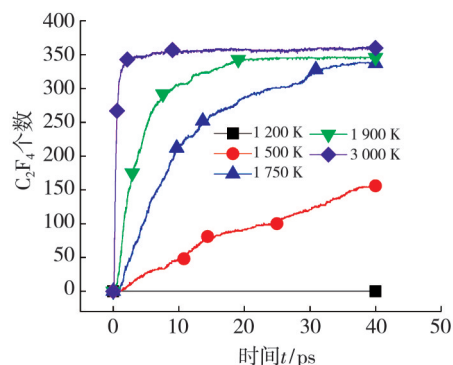


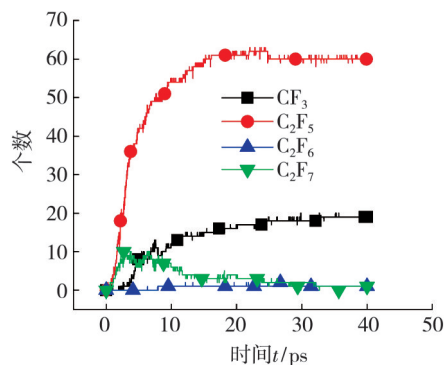
图4 PTFE中 $C_2F_4$ 个数演化曲线

Fig. 4  $C_2F_4$  number evolution curve in PTFE

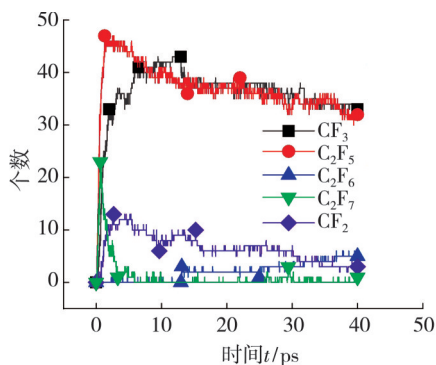
$C_2F_4$ 主要是PTFE断裂成小片段后,从片段链端脱落产生的,除此之外 $C_2F_5$ 碳氟键断裂, $CF_2$ 和 $CF_2$ 结合反应, $C_2F_5$ 与 $C_2F_5$ 反应也会产生一定数量的 $C_2F_4$ 。

PTFE碳链发生随机断裂后产生自由基片段,当片段含有三氟甲基( $-CF_3$ )时,其最终会产生 $CF_3$ ,  $C_2F_5$ 及 $C_3F_7$ 等自由基,这些自由基会在一定条件下相互反应,图5(a)为模拟温度1900 K时主要自由基的演化曲线,该动力学模拟中, $CF_3$ 及 $C_2F_5$ 数量在15 ps时上升到最大值,并保持稳定, $C_3F_7$ 数量在整个模拟过程中先上升后下降,并检测到少量烷类物质如 $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ 等,动力学温度为3000 K时,其主要生成物演化曲线如图5(b)所示,在模拟温度为3000 K的动力学模拟中, $CF_3$ ,  $C_2F_5$ 在增加到最大值后开始减少,表明模拟温度为3000 K时,自由基间反应变明显。在高温下 $C_2F_5$ 中C—C间断裂生成 $CF_3$ 与 $CF_2$ ,因此,3000 K模拟中的 $C_2F_5$ 个数低于1900 K模拟中的 $C_2F_5$ 个数, $CF_3$ 个数高于1900 K中 $CF_3$ 的个数。

值得注意的是,在该动力学模拟中,由于模型碳链较短,因此, $CF_3$ ,  $C_2F_5$ 自由基数量及烷类物质比重高于现实实验比重。



(a) 1900 K自由基数量演化曲线



(b) 3 000 K 自由基数量演化曲线

图 5 不同温度下自由基演化曲线

Fig. 5 Free radical evolution curves at different temperatures

### 2.1.2 热解过程反应机理

PTFE热解可分为两阶段，一阶段为主碳链随机断裂为大小不一的自由基片段， $(-CF_2-CF_2-)$ 从自由基片段发生链端脱落反应生成 $C_2F_4$ ，二阶段为一阶段产物间的互相反应，见图6。

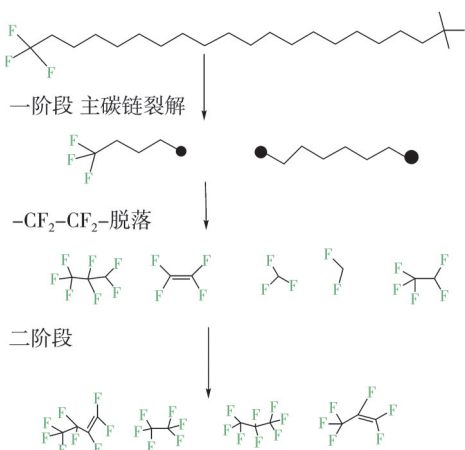


图 6 PTFE热解流程图

Fig. 6 Pyrolysis flow chart of PTFE

PTFE中只有C—C键与C—F键，C—C键的平均键能(348 kJ/mol)低于C—F键平均键能(507 kJ/mol)，在受到外界热激励之后，C—C键优先断裂。在反应第一阶段，PTFE中C—C键受热断裂并且断裂概率是均等的，故PTFE首先随机裂解成大小不一的片段，温度越高裂解形成的小片段越多，整个裂解过程也就越早完成。当小片段形成之后，片段发生链端断裂反应， $(-CF_2-CF_2-)$ 从片段上脱落，产生大量 $C_2F_4$ 并伴随产生一定量的自由基。

第二阶段为一阶段间产物间的互相反应，热解完成以后，自由基( $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ 等)， $C_2F_4$ 之间相互反应生成不同碳链长度的烷类、烯类化合物。在

热解第一阶段，片段的碳链越短越稳定，存在时间越长，故以 $C_3F_7$ 数量达到平衡来划分两阶段，图7为3 000 K时 $C_3F_7$ 随时间的变化曲线，点A之前为反应第一阶段，点A之后为反应第二阶段。

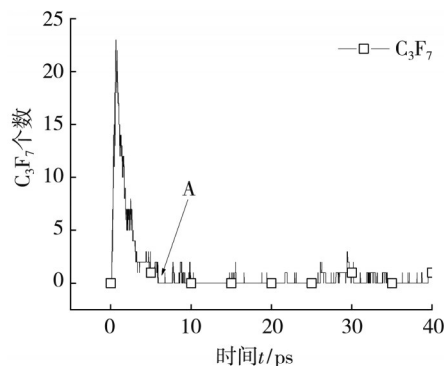


图 7 3 000 K时 $C_3F_7$ 个数随时间变化的曲线

Fig. 7 Curve diagram of the quantity change of  $C_3F_7$  in 3 000 K

### 2.2 Al/PTFE 反应过程

图8为模拟温度为1 200 K时Al/PTFE化学反应的分子动力学过程，反应初期铝原子受热膨胀，与界面处PTFE中的F原子发生脱氟反应并在铝表面形成 $AlF_x$ (式(1))， $AlF_x$ 的一部分在一定时间后解离为 $AlF_3$ 气体小分子、 $AlF_4$ 小离子团等铝氟化合物。与此同时，界面处的PTFE失去F后碳链暴露，发生分解， $AlF_3$ 等小分子会向PTFE内扩散，诱导非界面处 $C_{20}F_{42}$ 发生分解，来自PTFE中的部分C会沉积在Al表面并形成 $AlC_x$ 化合物，部分C会形成碳单质。

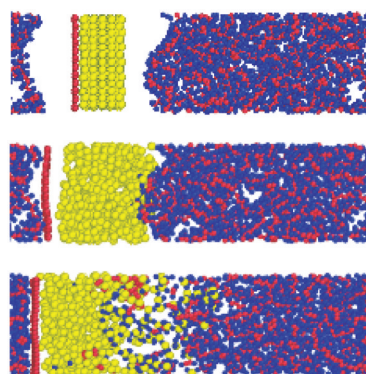


图 8 Al/PTFE反应过程

Fig. 8 Al/PTFE reaction process



图9为Al/PTFE系统不同温度下势能随时间变化的曲线，在动力学模拟时间内，不同模拟温度时系统势能均保持下降趋势且比PTFE基体势能下降更剧烈。不同温度下Al/PTFE系统势

能下降的趋势一致,初期Al与界面处的PTFE反应造成系统势能快速变化,当靠近铝原子的PTFE分解完成后,AlF<sub>x</sub>解离,PTFE热解,碳原子沉淀等造成体系势能改变。

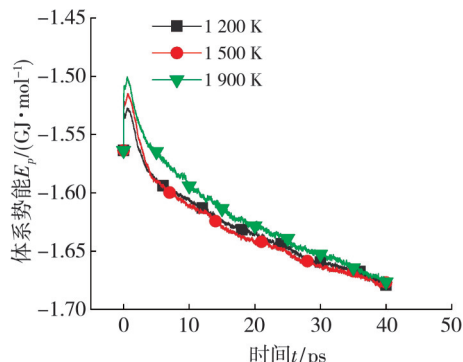


图9 Al/PTFE势能随时间演化的曲线

Fig. 9 Schematic diagram of potential energy evolution of Al/PTFE

动力学模拟温度为1 200 K时,PTFE基体及Al/PTFE体系中C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>数量演化的曲线如图10所示,PTFE中C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>数量在整个动力学过程中维持在初始水平且无C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>诞生,而在Al/PTFE中C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>数量减少并检测到了C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>的诞生。这表明Al会与PTFE反应促进PTFE分解,使PTFE在未达到其热解温度时即发生分解。

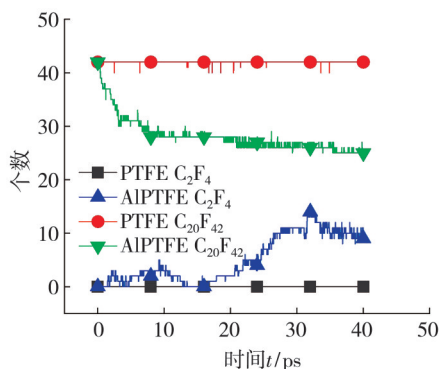


图10 1 200 K温度下C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>和C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>在PTFE及Al/PTFE环境内数量随时间演化的曲线

Fig. 10 The number of C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> and C<sub>20</sub>F<sub>42</sub> in PTFE and Al/PTFE at 1 200 K temperature

值得注意的是,在1 200 K模拟温度下含铝环境中的PTFE只存在化学诱导分解不存在热解,化学诱导分解在反应初期主要存在于Al/PTFE界面处,界面附近的PTFE分解主产物C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>会与界面处的Al发生反应,因此,在图10,0~15 ps时,Al/PTFE中C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>数量减少时C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>数量未明显增加,此外AlF<sub>3</sub>气体小分子、AlF<sub>4</sub>离子等在PTFE内扩散时,小分子中的Al离子同样会诱导PTFE分解,离界面较远处的PTFE与Al反应

后,其分解产物C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>得以保留,因此,图10中20~30 ps开始有C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>出现。

在模拟温度为1 900 K的动力学模拟中,PTFE基体及Al/PTFE环境中C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>数量演化曲线如图11所示,PTFE基体内C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>于16 ps时已全部热解完成,Al/PTFE体系中40 ps时仍存在C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>。在Al/PTFE体系中,Al与PTFE中的F发生反应,在铝表面形成AlF<sub>x</sub>,AlF<sub>x</sub>会解离为AlF<sub>3</sub>气体小分子、AlF<sub>4</sub>游离离子团等,AlF<sub>x</sub>、气体分子、离子团等生成物占据C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>的自由体积,C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>链运动被限制,在一定程度上增加了热稳定性,因此,Al/PTFE中C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>仍有残留。

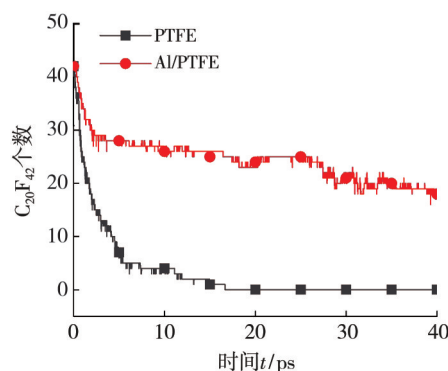


图11 1 900 K时C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>数量演化曲线

Fig. 11 The number of C<sub>20</sub>F<sub>42</sub> in PTFE and Al/PTFE at 1 900 K temperature.

图12为Al/PTFE系统中C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>数量随时间变化的曲线。

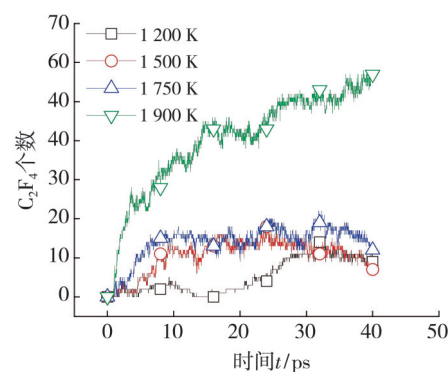


图12 Al/PTFE系统内C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>数量演化曲线

Fig. 12 The number of C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> in Al/PTFE

1 500 K与1 750 K时C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>数量随时间变化的曲线拥有类似规律,未因温度变化有明显差异,在1 500 K及1 750 K的模拟温度中AlF<sub>3</sub>小分子受温度影响,扩散加快使远离界面的PTFE提前分解。因此,1 200 K时20 ps出现C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>残余,1 500 K时5 ps出现C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>残余。模拟温度为1 900 K时,C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>数量曲线与1 750 K有明显差异,

结合图 13, 1 900 K 模拟温度下, Al/PTFE 模型中 PTFE 的热解可知, 1 900 K 时 PTFE 分解过程存在化学诱导分解与热分解。

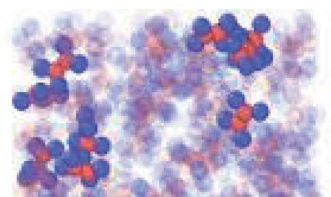


图 13 模拟温度为 1 900 K 时 Al/PTFE 体系中 PTFE 热解  
Fig. 13 PTFE pyrolysis in Al/PTFE at 1 900 K

综上所述, Al/PTFE 体系中 PTFE 分解分为化学诱导分解与热分解, 化学诱导分解主要存在于 Al/PTFE 界面处, 且在低于纯 PTFE 热解温度时即会发生。温度较低时 PTFE 只存在化学诱导分解, 温度较高时 PTFE 存在化学诱导分解与热分解。

### 2.3 化学反应动力学参数

Arrhenius 认为, 在一定温度范围内活化能与温度无关, 提出了 Arrhenius 公式(见式(2))。只要将不同温度  $T$  下的反应速率常数  $k$  计算出来, 就可推算出  $Ea$  活化能。

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \quad (2)$$

式中:  $k$  为温度  $T$  时的反应速率常数;  $A$  为指前因子, 也称为阿伦尼乌斯常数, 是反映反应情况发生频率的一种度量;  $Ea$  为活化能, 被认为是发生化学键重组必须克服的阈值或能量势垒;  $R$  为摩尔气体常数  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

PTFE 基体的分解速率常数  $k$  通过式(3)计算获得, 由于模拟采用的 NVT 系综, 体积保持固定, 故以分子个数来表达分子浓度。

$$N = N_0 e^{-kt}, \quad (3)$$

式中:  $N$  为被统计分子个数;  $N_0$  为初始状态下分子个数;  $t$  为时间。

对 PTFE 基体反应过程中  $C_{20}F_{42}$  剩余个数进行统计与拟合(见图 14)可得不同温度下 PTFE 基体热解的速率。在 Al/PTFE 前期, Al 与 PTFE 间反应是造成 PTFE 数量减少主要原因, 对反应早期  $C_{20}F_{42}$  数量进行统计以计算 Al 与 PTFE 间的反应速率。

通过不同温度  $T$  下反应速率常数  $k$  及式 4 即可拟合得到 Arrhenius 分析图(见图 15), 图 15 以  $1/T$  为  $x$  轴,  $\ln k$  为  $y$  轴, 曲线斜率为  $Ea/R$ , 计算可得 PTFE 活化能  $Ea$  为  $146.84 \text{ kJ}/\text{mol}$ , 见表 1, 指前因子  $A$  为  $3.52 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ; Al/PTFE 活化能

为  $16.4 \text{ kJ}/\text{mol}$ , 指前因子  $A$  为  $3.52 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}. \quad (4)$$

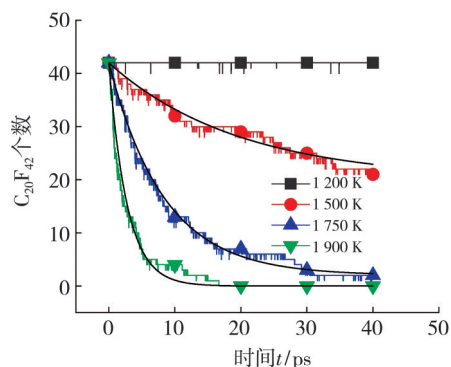


图 14 不同温度下  $C_{20}F_{42}$  个数随时间变化的曲线  
Fig. 14 Curve diagram of the quantity change of  $C_{20}F_{42}$  with time at different temperature

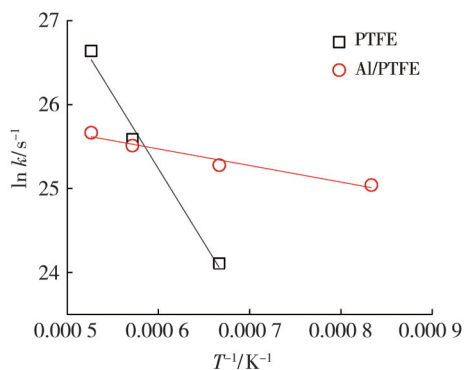


图 15 PTFE 及 Al/PTFE 系统的 Arrhenius 分析曲线  
Fig. 15 Arrhenius Analysis Curve of PTFE & Al/PTFE

表 1 反应动力学参数

Tab. 1 Reaction kinetic parameters

	活化能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	指前因子/ $\text{s}^{-1}$
PTFE	146.8	$3.52 \times 10^{15}$
Al/PTFE	16.4	$3 \times 10^{11}$

### 3 结论

1) PTFE 碳链受热随机断裂生成大小不一的自由基片段,  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)$  从片段端部脱落, 产生大量  $C_2F_4$ 。模拟过程与理论过程一致, 证明了该力场的可靠性。

2) Al/PTFE 在反应初期, Al 与 PTFE 发生脱氟反应并于 Al 表面形成  $\text{AlF}_x$ ,  $\text{AlF}_x$  在一定时间后解离为  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_4$  等小分子, 小分子向 PTFE 内扩散促进非界面处的 PTFE 发生分解。与此同时, PTFE 在失去 F 后, 碳链发生分解, 部分碳原子会沉积在 Al 表面形成团簇, 部分碳原子在失去 F 后形成碳单质。

3) Al/PTFE中PTFE分解过程分为化学诱导分解与热分解,温度较低时只存在化学诱导分解,且化学诱导分解在低于PTFE热解温度时即可发生,高温环境中PTFE同时存在热分解与化学诱导分解两种分解模式。

4) 使用 Arrhenius 公式计算 PTFE 分解活化能为 146.8 kJ/mol, Al/PTFE 反应活化能为 16.4 kJ/mol。

#### 参考文献:

- [1] 叶胜,毛亮,胡榕,等.不同Al粒径的PTFE/Al活性射流作用双层间隔靶的实验研究[J].含能材料,2021,29(7):625-633.  
YE Sheng, MAO Liang, HU Rong, et al. Experimental study on the effect of Al particle size on the damage performance of PTFE/Al reactive jet against double-layer spacer target[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(7): 625-633. (in Chinese)
- [2] TANG E L, SUN Z M, et al. Dynamic characteristics of enhanced Al/PTFE and real-time quantitative evaluation of impact release energy under vacuum environment[J]. Results in Physics, 2021, 31: 105019
- [3] 武强,张庆明,龚自正,等.活性Whipple结构超高速撞击防护性能实验研究[J].爆炸与冲击,2021,41(2):84-92.  
WU Qiang, ZHANG Qingming, GONG Zizheng, et al. Experimental investigation into performances of an active Whipple shield against hypervelocity impact[J]. Explosion and Shock Waves, 2021, 41(2): 84-92. (in Chinese)
- [4] 冀建平,邢亚英,杨增林,等.破片式战斗部用活性材料研究进展[J].有色金属工程,2022,12(6):52-67.  
JI Jianping, XING Yaying, YANG Zenglin, et al. Research progress of reactive materials for fragmentation waehrad[J]. Nonferrous Metals, 2022, 12(6): 52-67. (in Chinese)
- [5] LOSADA M, CHAUDHURI S. Theoretical study of elementary steps in the reactions between aluminum and teflon fragments under combustive environments [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(20): 5933-5941.
- [6] HE X, CHEN D. ReaxFF MD study on the early stage co-pyrolysis of mixed PE/PP/PS plastic waste [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(3): 346-356.
- [7] 苑晓峰,张树海,苟瑞君,等.CL-20/HTPB热分解机理的ReaxFF/lg反应分子动力学模拟[J].装备环境工程,2022,19(10):1-11.  
YUAN Xiaofeng, ZHANG Shuhai, GOU Ruijun, et al. ReaxFF/lg reaction molecular dynamics simulation of thermal decomposition mechanism of CL-20/HTPB [J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(10): 1-11. (in Chinese)
- [8] WANG N, PENG J, PANG A, et al. Thermodynamic simulation of the RDX-aluminum interface using ReaxFF molecular dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(27): 14597-14610.
- [9] 李昌霖,甘强,冯长根,等.CL-20热膨胀和相变的ReaxFF-lg分子动力学模拟[J].含能材料,2021,29(4):325-331.  
LI Changlin, GAN Qiang, FENG Changgen, et al. Thermal expansion and phase transformation studies of CL-20 via ReaxFF-lg molecular dynamic simulation [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(4): 325-331. (in Chinese)
- [10] AKTULGA H M, FOGARTY J C, PANDIT S A, et al. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques [J]. Parallel Computing, 2012, 38(4-5): 245-259.
- [11] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [12] CHENOWETH K, VAN DUIN A C T, GODDARD W A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(5): 1040-1053.
- [13] GAO Y, ZHU W, WANG T, et al. C/H/O/F/Al ReaxFF force field development and application to study the condensed-phase poly (vinylidene fluoride) and reaction mechanisms with aluminum [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(27): 11058-11074.
- [14] 尹宇航,雷浩,宋敬伏,等.改性石墨烯增强聚四氟乙烯摩擦学性能的分子模拟研究[J].摩擦学学报,2022,42(3):598-608.  
YIN Yuhang, LEI Hao, SONG Jingfu, et al. Molecular dynamics simulation on the tribological Properties of polytetrafluoroethylene reinforced with modified graphene [J]. Tribology, 2022, 42(3): 598-608. (in Chinese)
- [15] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales [J]. Computer Physics Communications, 2022, 271: 108171.