

中国工程院咨询研究项目资助出版

金属聚合物复合材料 制备和应用

JINSHU JUHEWU FUHE CAILIAO
ZHIBEI HE YINGYONG

薛俊峰 编著



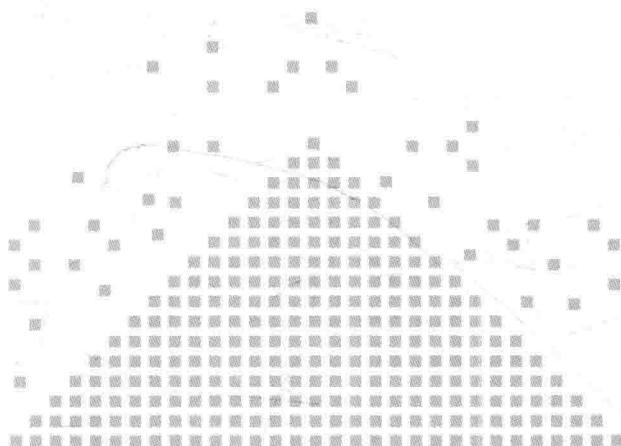
化学工业出版社

中国工程院咨询研究项目资助出版

金属聚合物复合材料 制备和应用

JINSHU JUHEWU FUHE CAILIAO
ZHIBEI HE YINGYONG

薛俊峰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍微纳米金属粉、各种金属聚合物以及金属聚合物复合材料的制备原理和方法、性能和应用。原理方面介绍了聚合物的物理化学性能、有机聚合物和金属粒子表面的相互作用,在此基础上阐述了自分散微纳米金属粉、溶胶型微纳米金属粉、微纳米金属聚合物的各种制备方法,分析了微纳米金属粒子表面和聚合物的相互作用、微纳米金属溶胶的稳定性、微纳米金属聚合物材料的物理化学性能,总结了钛纳米聚合物涂料、微纳米金属聚合物耐磨材料和微纳米金属聚合物粉体材料的应用。在应用部分,重点阐述了作者发明的钛纳米聚合物涂料的制备方法和大规模工业应用的示例。

本书适合从事先进高分子材料、纳米材料应用和新型纳米产品开发的研究人员阅读,同时也可供石油、化工、冶金、食品、海洋、舰船、军事、国防等领域的防腐蚀工程师以及从事耐磨材料、防辐射材料、隐形材料、抗干扰材料、导电材料、粉末冶金材料研究的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属聚合物复合材料制备和应用/薛俊峰编著. —北京:化学工业出版社, 2018.5
ISBN 978-7-122-31759-9

I. ①金… II. ①薛… III. ①金属复合材料-材料制备-研究 IV. ①TG147

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 047703 号

责任编辑:傅聪智
责任校对:边涛

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:中煤(北京)印务有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张22 彩插1 字数346千字
2018年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

作者简介



薛俊峰, 1941年出生于辽宁省法库县。1965年毕业于北京科技大学(原北京钢铁学院)冶金物理化学专业, 先后在东北轻合金加工厂、吉林化学工业公司研究院、深圳瑞鹏防腐蚀工程公司等单位任职, 2000年创办哈尔滨鑫科纳米科技发展有限公司, 任董事长兼总工程师至今。

毕业后从事铝和镁合金腐蚀研究工作10年, 化工防腐蚀研究17年, 在27年的科研工作中先后完成20多项科研项目, 均在工业上获得实际应用, 取得显著的经济效益和社会效益。

获得发明专利5项, 均实现了产业化生产, 尤其是20世纪80年代初, 自筹资金独立发明的钛纳米聚合物涂料填补了国家空白, 为解决我国石油工业重大装备防腐蚀问题做出重要贡献。

发表学术论文20多篇, 编写出版《钛的腐蚀、防护及工程应用》《材料的耐蚀性和适用性手册》《镁合金防腐蚀技术》等著作。

序

随着科技的进步，纳米材料将发挥越来越重要的作用。微纳米金属是纳米材料的重要组成部分，同时因其可与聚合物形成纳米金属聚合物材料，又在先进高分子材料中占有重要的地位。在材料中金属纳米材料取代金属短纤维、金属薄片和金属粗粉填料已显示出巨大的应用前景。金属纳米材料的应用较粗金属粉显著地提高了高分子材料的力学性能，由其制备的金属聚合物复合材料既具有金属的某些特性，又具有聚合物的特性，同时还可根据应用需求，使材料具有耐磨、导电、耐腐蚀、抗干扰、防辐射、隐形等特殊性能，具有很大的发展潜力。因此，近年来金属纳米材料在电子、通讯、军事、国防等领域发展很快，金属聚合物复合材料也在不同的工业部门获得广泛应用。

金属纳米材料和其他纳米材料一样，分散技术依然是其应用的一大障碍，分散方法有许多种，其中具有自分散性能的微纳米金属材料制备技术可以大大简化应用中的困难，对推广微纳米金属聚合物复合材料的工业应用具有重大意义。

《金属聚合物复合材料制备和应用》一书系统介绍了具有自分散功能的微纳米金属粉的制备技术、基于此技术制备的多种微纳米金属聚合物的性能和应用，以及金属聚合物对多种聚合物及其混合物性能的改性作用。对于研究和应用金属聚合物的科技人员，该书是一部很有指导意义的参考书。

需要特别指出的是，书中总结了作者在此领域三十余年的研究经验，尤其是对具有自主知识产权的钛纳米聚合物涂料的制备技术和大规模工业应用成功案例的阐述，可以给读者提供非常有价值的参考。

徐谔士

中国工程院院士

2018. 1. 28

前 言

复合高分子材料的制备和加工技术的进步，与新技术和新工艺的开发密切相关。反之，不采用新型复合材料，许多的技术和工艺问题也难以解决。

随着复合材料改性的基础科学，即高分子填料科学研究的发展，有关金属聚合物合成及其物理化学性能的研究取得重大突破。所谓金属聚合物是指具有某些特殊功能的多相聚合物体系，其制备方法与传统填料聚合物制备有着本质的区别。

金属聚合物复合材料一方面具有金属的某些特性，另一方面具有聚合物的特性。其不仅综合性能有了很大提高，而且又具有一些特殊的性能，因此，在不同工业部门获得广泛应用。

种类繁多的聚合物及其混合物，加入大量性质各异的弥散的金属，可以制备出减摩、耐磨蚀、导电、耐腐蚀等性能绚丽纷呈的各种复合金属聚合物，可用于制备耐腐蚀、耐高温、耐磨、防辐射、隐形、导热、抗干扰、导电的材料，涂层和黏合剂，薄膜，防结垢材料及医用高分子材料。

20 世纪 70 年代末，笔者设想采用一种方法把金属超微粒子表面和低聚物分子有机地相互作用，形成一种性质既不同于金属粒子也不同于聚合物的物质，但它兼具二者的双重性质，用于涂料体系，赋予涂料一些全新的性能，来满足大工业的特殊需求。为此目的，金属选择了钛，钛耐蚀性高，但无氧条件下的超微钛粒子表面具有非常强的还原性，在空气中会强烈自燃；高分子聚合物在机械力作用下会发生断链，具有很强的氧化性，那么，两者相遇必将相互作用。根据这个构想设计出高效能粉碎机，把钛粉和低分子聚合物在一起粉碎，使钛的超细化过程和大分子断链同步进行，“奇迹”般地生成了一种黑色的胶状物，命名为钛纳米聚合物。经检测，

75%以上的钛超微粒子粒径低于100nm,其粒径中值为40~50nm。实验证明:利用沸腾二甲苯萃取24h,也不能把钛粒子表面上吸附的有机物除掉。后来利用它开发出了系列产品,这就是本书详细介绍的主要内容。

在本书中,汇集了笔者在金属纳米材料制备、纳米材料自分散理论和技术方面37年的研究成果,总结了具有自主知识产权的钛纳米聚合物制备方法和工业应用实践经验,希望能给读者以启发。

本书第1章作为基础,简单介绍了工业上常用树脂的基本性能。第2章阐述了金属纳米聚合物制造的基本理论,详细地说明了纳米金属表面和有机聚合物相互作用的实质。第3章叙述了各种自分散微纳米金属粉的制造方法的原理。第4章具体说明凝胶溶胶法制备镍、铁等11种金属和合金纳米聚合物的方法。第5章详细讲解了铅、钡、镉、铁、铜等金属在单和双聚合物存在下纳米金属聚合物的制备方法。第6章详尽地介绍了笔者首创的钛纳米聚合物的制备原理、方法、设备。第7章讲述了采用热分解法制备8种金属纳米聚合物的方法。第8章更深层次地论述了微纳米金属粒子表面和树脂发生化学相互作用的X射线、红外光谱、能谱的表征。第9章介绍了纳米粒子的稳定性处理方法。第10章综述了微纳米金属聚合物的各种物理化学性能。第11章介绍了利用纳米金属聚合物制备防辐射材料的方法。第12章是本书最重要的一章,集中论述了钛纳米聚合物系列产品的性能及其在石油工业的15年成功应用,就注水管防腐蚀防结垢讲述了腐蚀和结垢产生的原因、解决方法,实施防护的整套自动化涂敷设备;就换热器的节能防腐蚀防结垢介绍了换热管束报废原因分析、解决措施和涂装工艺;共计介绍了12种大型装置的防腐蚀措施,可供借鉴。第13章简述了纳米金属聚合物在耐磨材料方面的应用;第14章主要展示了纳米金属聚合物在医学等方面的应用前景。

本书写作过程中,由衷感谢笔者的夫人朱淑华给予的鼎力支持。在此特别感谢徐滨士院士为本书作序,祝徐院士及夫人健康长寿。

本书的出版得到宝泰隆新材料股份有限公司焦云董事长、马庆总裁的热情关照，得到陆军装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室魏世丞教授、王玉江博士和梁义研究员的重要支持，在此一并深表谢意。对朱兰芬女士协助文字和图片整理表示谢意。

本书特别推荐给研究高分子复合材料、纳米材料应用和开发新型纳米产品的同行、防腐蚀工程师以及从事耐磨材料、防辐射材料、隐形材料、抗干扰材料、导电材料、粉末冶金材料、医药产品等领域的技术人员参考。

本书对于1990年前的文献没有全部列出，对这些文献的作者在此一并致以谢意。

七台河鑫科纳米新材料科技发展有限公司是在七台河市政府和宝泰隆新材料股份有限公司共同关心和支持下成立起来的，笔者除了表示感谢之外，谨将此书作为鑫科纳米公司成立的献礼。

由于笔者知识面的局限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者朋友示教，不胜感谢。

薛俊峰

2017年10月于深圳

目 录

0 绪论	001
0.1 微纳米金属聚合物的基本特性	001
0.2 微纳米金属聚合物粉体在国民经济和国防领域的作用	002
1 涂层用树脂及其混合物的物理化学性能	003
1.1 纯树脂和聚合物的特性	003
1.1.1 树脂的特性	003
1.1.2 聚合物的特性	005
1.2 树脂和聚合物的互溶性	007
1.2.1 互溶性基本理论	007
1.2.2 混合物黏度测定在聚合物互溶性判定中的应用	015
1.2.3 高聚物、低聚物及其混合物的热性能	023
2 有机聚合物和金属粒子表面的相互作用	030
2.1 填充金属聚合物材料的制备方法	030
2.1.1 填充金属聚合物材料的制备	030
2.1.2 微纳米金属聚合物填料	033
2.2 有机聚合物和金属表面的相互作用	034
2.3 高聚物在金属表面上的吸附	039
2.3.1 吸附速度	039
2.3.2 吸附过程的可逆性	040
3 自分散微纳米金属粉制备方法	044
3.1 微纳米金属粉制备方法	044
3.1.1 概述	044
3.1.2 物理法	044

3.1.3 化学法	045
3.2 自分散微纳米金属粉的制备方法	046
3.2.1 电解法	046
3.2.2 电浮选法	048
3.2.3 热分解法	048
3.2.4 机械-化学法	050

4 溶胶型微纳米金属粉制备方法 052

4.1 电解法制备微纳米金属有机溶胶	052
4.1.1 电解法制备微纳米金属有机溶胶的一般准则	052
4.1.2 双层电解槽电解时的电化学反应	053
4.1.3 影响金属电沉积的主要因素	056
4.1.4 松散粉状阴极沉积物生成条件	062
4.1.5 阴极沉积物在有机介质中分散的条件	065
4.2 专用的电解装置	065
4.2.1 垂直旋转阴极电解装置	065
4.2.2 水平旋转阴极电解装置	067
4.3 微纳米锌和镉有机溶胶的制备	069
4.4 微纳米铅有机溶胶的制备	075
4.5 微纳米铁和镍有机溶胶的制备	079
4.6 电解法制备合金溶胶	086
4.6.1 电解制备合金溶胶的原理	086
4.6.2 Pb-Sn 合金溶胶	087
4.6.3 Ni-Cr 合金溶胶	091
4.6.4 Ni-Fe 合金溶胶	095
4.7 浮选法制备微纳米金属有机溶胶	096
4.7.1 浮选法制备微纳米金属有机溶胶的原理	096
4.7.2 微纳米钨、钼和锆有机溶胶的制备	096
4.7.3 微纳米铍有机溶胶的制备	102
4.7.4 微纳米彩色银有机溶胶的制备	102
4.7.5 微纳米铋有机溶胶的制备	104

4.8 有机介质里置换法制备微纳米金属溶胶 107

5 微纳米金属聚合物的制备方法 110

5.1 混合物基金属聚合物材料的制备 110

5.1.1 概述 110

5.1.2 互溶混合物基金属聚合物材料的制备 113

5.2 单组分聚合物基金属聚合物的制备 120

5.2.1 环氧树脂基铅金属聚合物的制备 120

5.2.2 环氧树脂基微纳米钡金属聚合物的制备 122

5.2.3 乙基聚铝硅氧烷基微纳米镉金属聚合物的制备 123

5.2.4 聚苯乙烯基微纳米铅金属聚合物的制备 126

5.2.5 环氧树脂基微纳米铁金属聚合物的制备 127

5.2.6 聚乙酸乙烯酯基微纳米钡金属聚合物的制备 130

5.2.7 天然橡胶、聚异丁烯基微纳米铁金属聚合物的制备 133

5.2.8 有机硅基微纳米铁金属聚合物的制备 136

5.3 工业放大制备微纳米金属聚合物电解槽 138

6 力化学法制备钛纳米聚合物 141

6.1 制备原理 141

6.1.1 概述 141

6.1.2 表面活性物质对金属粉碎过程的影响 144

6.2 钛纳米聚合物的制备 147

6.2.1 概述 147

6.2.2 高效能粉碎机 149

6.2.3 表面活性剂对钛粉粉碎的影响 150

6.2.4 机械作用对表面活性剂的影响 152

7 热分解法制备微纳米金属聚合物 154

7.1 金属甲酸盐热分解法 154

7.1.1 概述 154

7.1.2 环氧树脂和聚苯乙烯基微纳米金属聚合物的制备条件 ... 158

7.1.3	环氧树脂基微纳米铜金属聚合物的制备	161
7.1.4	环氧树脂基 Fe、Co、Ni 金属聚合物的生成条件	163
7.1.5	环氧树脂-聚硫橡胶基 Pb 金属聚合物的制备	165
7.2	金属草酸盐热分解法	167
7.2.1	金属草酸盐分解过程	167
7.2.2	二价金属草酸盐的热脱水和热分解反应	169

8 微纳米金属粒子表面和聚合物的相互作用 173

8.1	钛纳米聚合物的物理化学表征	173
8.1.1	钛纳米聚合物的红外光谱表征	173
8.1.2	钛纳米聚合物的 XPS 表征	176
8.1.3	钛纳米聚合物的 X 射线分析	180
8.2	金属粒子表面与聚合物的相互作用	182
8.2.1	环氧树脂与金属粒子表面的相互作用	182
8.2.2	聚乙酸乙烯酯与金属粒子表面的相互作用	184
8.2.3	聚硫橡胶与金属粒子表面的相互作用	184
8.2.4	聚元素硅氧烷和聚硅氧烷与金属粒子表面的相互作用 ...	185
8.2.5	混合聚合物与金属粒子表面的相互作用	187

9 微纳米金属溶胶的稳定性 200

9.1	水基微纳米金属溶胶的稳定性	200
9.1.1	水基微纳米金属溶胶的共性	200
9.1.2	电解质对微纳米金属水溶胶稳定性的影响	201
9.1.3	保护性高分子在制备稳定微纳米金属水溶胶中的应用 ...	203
9.2	微纳米金属有机溶胶的稳定性	206
9.2.1	金属胶体粒子表面形成稳定溶剂化层的条件	206
9.2.2	保护性高聚物在制备稳定微纳米金属有机溶胶中的应用	208
9.2.3	水对金属有机溶胶稳定性的影响	213
9.2.4	存储条件对碳氢介质中金属有机溶胶稳定性的影响	214
9.2.5	有机介质对金属溶胶稳定性的影响	215

10 微纳米金属聚合物材料的物理化学性能 216

10.1 胶体铅对聚苯乙烯和聚乙酸乙烯酯氧化热分解的影响	217
10.2 金属聚合物材料的热力学性能	219
10.3 微纳米金属溶胶分散相的催化、助燃和抗爆性能	223
10.4 胶体金属分散相的耐磨性	230
10.5 金属和合金胶体分散相的磁学性能	234
10.6 耐蚀超细金属粉性能	238
10.7 金属胶体对胶浆结构性能的影响	239

11 微纳米金属聚合物防辐射材料 241

12 钛纳米聚合物涂料及其应用 248

12.1 钛纳米聚合物涂料的性能	248
12.1.1 钛纳米聚合物涂料主要品种	250
12.1.2 钛纳米聚合物涂层的物理化学性能	251
12.1.3 钛纳米聚合物涂层腐蚀防护性能的电化学阻抗谱评价 ...	259
12.1.4 钛纳米聚合物涂料的典型工业应用腐蚀数据	262
12.1.5 钛纳米聚合物涂层的防垢性能	263
12.1.6 钛纳米聚合物涂层的导热性能	265
12.1.7 钛纳米聚合物涂层的安全性评价	265
12.1.8 钛纳米聚合物涂层的抗静电性能	270
12.2 钛纳米聚合物涂料的工业应用	270
12.2.1 钛纳米聚合物涂料在石油开采中的应用	271
12.2.2 钛纳米聚合物涂料在石油化工换热设备中的应用	278
12.2.3 钛纳米聚合物涂料在石油炼制设备防腐中的应用	287
12.2.4 纳米钛冷焊涂料在焊缝防腐蚀中的应用	303
12.2.5 钛纳米聚合物涂料在其他行业中的应用	313

13 微纳米金属聚合物耐磨材料 320

13.1 微纳米金属聚合物材料的耐磨性能	320
13.2 氟塑料-胶体铅基耐磨膏	324

14 微纳米金属聚合物粉体材料

328

14.1 超细金属粉在机械制造业中的应用 328

14.2 胶体金属在生物学中的应用 331

参考文献

335

0

绪论

0.1 微纳米金属聚合物的基本特性

金属微纳米粒子具有很好的导电、催化、抗磁、防腐蚀、防辐射、耐磨、隐形和抗干扰等功能，但是金属微纳米粒子通常都具有很高的表面能，易于团聚，导致其性能减弱或消失。微纳米金属聚合物是不同于非金属填料、也不同于普通微纳米金属粉的一种全新的金属聚合物填料，它具有自分散功能，可以直接分散到高分子材料中，不需要进行二次分散，不像其他的纳米粉，应用前必须采用特有方法进行表面前处理。金属聚合物材料是将微纳米金属粒子与聚合物进行杂化包覆形成的金属/聚合物复合纳米材料，可以有效避免金属纳米粒子的团聚，并且能大大提高聚合物材料的性能，拓宽其应用范围，因此，金属/聚合物纳米复合材料的制备和应用引起众多科技人员的广泛关注，形成一个新的研究领域。

随着电子技术迅速发展和电子设备的广泛应用，尤其是电子通信设施的日益普及，人类今天已进入了电子时代，与此同时电磁污染已经成为影响人类生活的一个重要污染源，如果没有合适的抗干扰设备，电磁辐射将明显影响敏感电子元件的性能和稳定性，因而开发廉价、高效抗电磁污染材料是必然需求。金属/聚合物复合材料是开发抗干扰材料的重要选择。

添加了微纳米金属聚合物的聚合物材料，除了具备添加了无机填料聚合物材料的优点外，还具备一系列独特的性能（导电、导磁、催化）。另外，添加微纳米金属聚合物和添加普通非金属填料得到的聚合物材料的不

同在于：填料-聚合物界面处相互作用的性质及机理是有根本区别的。

一般填料聚合物通常采用粗粉料，机械地和聚合物混合，并且填料在聚合物中分布不均匀，会形成聚结。

本书叙述的这些方法的本质是：填料不是以金属粉原始状态加入到高分子材料中，而是在聚合物介质中先制成超微金属粉胶体。

在金属粉制备过程中，金属粉表面形成活化中心的瞬间，金属粉与在介质中形成的聚合物大分子发生化学吸附作用，形成双相聚集的稳定状态，使超细金属粉在聚合物中呈现最佳均匀分布，这种体系被称为金属聚合物。

大家都知道，微纳米粒子尤其是纳米粒子，由于其表面活性高，表面能大，单个粒子存在时处于不稳定状态，易于失稳形成团聚状态而失去其原有的活性，使原有的量子尺寸效应丧失。微纳米粒子的这个问题必须解决，否则研究和制备金属微纳米粉体将失去实际意义。

0.2 微纳米金属聚合物粉体在国民经济和国防领域的作用

微纳米金属聚合物是一种特种功能材料，它为开发金属高分子材料提供了可能，在国民经济及军事国防领域具有广阔的应用前景。

微纳米铅和微纳米锡复合可以显著提高防辐射性能，这会为我国原子反应堆的防辐射起到极大的作用，为人类自身防射线提供了一种可能。利用钛纳米聚合物开发的涂层用于防结垢已获得广泛的工业应用，解决了换热器的结垢难题。纳米羰基铁可以应用于隐形涂层的制备，纳米金可以用于制备妊娠试剂，纳米铁可以用于制备人体补血剂，纳米铋软膏可以用于治疗妇科疾病，总之纳米金属聚合物粉体具有许多人们意想不到的功能，有待研究人员去进一步开发。

由上述可见，微纳米金属聚合物在国民经济和国防建设方面都具有巨大的应用前景。

1

涂层用树脂及其混合物的物理化学性能

1.1 纯树脂和聚合物的特性

1.1.1 树脂的特性

多年以来聚合物涂层已在不同工业部门获得广泛应用。它不仅能防止金属的腐蚀和长期的化学作用，又能赋予制品绝缘性、装饰性、抗静电性和许多其他性能。利用两种或几种聚合物的混合物，再填充不同类型的填料，可以制成具备不同性能的聚合物涂层。应用最广的聚合物之一是不同分子量的环氧树脂。

环氧树脂是用双酚 A 和含有环氧基 $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 的化合物（例如二酚基丙烷或环氧氯丙烷）缩合而成的。它属于热塑性树脂，随原料配比和缩合工艺不同，产品软化温度也不同。环氧树脂含有两种官能团（环氧基和羟基），可以采用不同化合物与环氧基和羟基反应使环氧树脂固化。环氧树脂固化后的强度、热稳定性、耐蚀性、耐溶剂性除了取决于自身外，还和固化剂种类及固化方式有关。

我国已生产出多种不同牌号的环氧树脂，分子量 400~4000，环氧基含量 3%~22%（质量分数），羟基含量 5%~15%（质量分数），具有不同状态（黏性液体、固体和粉末）。环氧树脂的众多牌号中，应用范围最广、尤其是作涂层用的主要是双酚 A 型 E-44 和 E-20，其有关性能见表 1-1 和图 1-1。